



ENCICLOPEDIA DE CHIMIE

Elaborată sub coordonarea

Acad. dr. ing. ELENA CEAUȘESCU

vol. 5

Deu-Dz



Editura Științifică și Enciclopedică
București, 1988

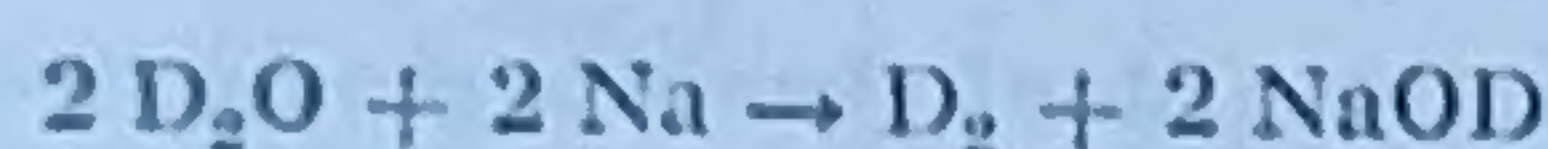
COLECTIVUL DE REDACȚIE

Acad. prof. Ecaterina Ciorănescu-Nenițescu; acad. prof. Cr. Simionescu; dr. Maria Ionescu; dr. Viorica Dobrescu; ing. G. Musca; prof. A. T. Balaban, membru corespondent al Academiei R. S. România; prof. Gh. Marcu; prof. I. Haiduc; prof. V. Sahini, membru corespondent al Academiei R. S. România; prof. D. Săndulescu; prof. L. Oniciu; prof. C. Luca; prof. I. Zîrnă; dr. Georgeta Popescu; dr. T. Volintiru; prof. Maria Brezeanu; conf. F. Badea; dr. I. Gălățeanu; conf. S. Roșca; dr. Gr. Pop; prof. L. Floru; conf. S. Mager; ing. C. Robu; conf. Fr. Barca; ing. Anca Penu; prof. E. Segall; dr. Gh. Ivan; dr. M. Simionovici; prof. E. Chifu; ing. Cr. Teodorescu; conf. M. Gheorghiu; prof. I. V. Nicolescu; dr. I. Diaconescu; dr. Al. Sauciuc; prof. Rodica Vilcu; ing. Georgeta Andrei; ing. G. A. Rădulescu; ing. Dana Albaiu; dr. D. Goidea; ing. Niculina Goidea; ing. T. S. Balaban; ing. T. Bota; dr. D. Brețcanu; dr. Doina Constantinescu; dr. Oana Constantinescu-Simon; dr. C. Drăghici; dr. M. Elian; dr. E. Georgescu; ing. I. Ghivirigă; ing. C. Cârloganu; ing. S. Șerban; dr. Michaela Stănescu; dr. Cornelia Uncuța; ing. M. Vinătoru; dr. D. Marchidan; dr. R. Ghiocel; ing. Laurenția Stiuurm; ing. I. Grozeanu; ing. I. Antonescu; ing. V. Măcriș; ing. Maria Tomoaia-Cotișel; ing. Carmen Zgăvârdici.

Tehnoredactor:
Marilena Damaschinopol

D

DEUTERIU, izotop al hidrogenului avînd masa atomică 2; se notează cu simbolul ${}^2\text{H}$ sau D. În natură se găsește în amestec cu hidrogenul, izotopul ușor al triadei izotopice: hidrogen (${}^1\text{H}$), d. (${}^2\text{H}$) și tritiu (${}^3\text{H}$ sau T) în raport de 1 atom de d. la aproximativ 5000 atomi de hidrogen. După unii autori acest raport este de 1 : 6700, d. fiind într-o abundență izotopică naturală de 0,0156%, în apele oceanelor și mărilor, și de 0,0139% în apele râurilor și în cele subterane. D. a fost descoperit în 1932 cu ajutorul spectrografului de masă Thomson, fiind obținut sub formă de apă grea în 1933 prin metoda electrolitică de descompunere a apei. Ulterior, această metodă a devenit prima metodă industrială de producere a apei grele D_2O sau uneori a amestecului HDO . În prezent, această metodă este înlocuită cu altele mai eficiente, între care: a) schimbul izotopic între apă și hidrogenul sulfurat; b) schimbul izotopic între hidrogen și amoniac; c) distilarea fracționată a hidrogenului lichid. În țara noastră există în funcțiune, de mai mulți ani, o instalație pilot de producere a apei grele, iar o uzină este în curs de construcție, ambele fiind concepute în baza procesului de schimb izotopic al d. din apă cu hidrogenul din H_2S . În întreaga lume, pe baza acestui proces, se obțin anual sute de tone de apă grea (v. *Apă grea*). Efectuînd mai multe trepte de îmbogățire în d. se poate obține o concentrație a d. în apă de la 10% pînă la 99,5% (de exemplu prin electroliză în cascadă). D. sub formă gazoasă se poate obține din apa grea prin descompunerea acesteia cu sodiu metalic conform reacției:



Avînd în vedere că apa grea (concentrată) este higroscopică, operația de descompunere cu sodiu metalic și orice manipulare a acesteia trebuie efectuate în instalații speciale sub vid avansat. De asemenea, cantități mai mici de D_2 (gaz) se pot obține prin reacția:



sau prin descompunerea electrolitică a D_2O în electrolizoare de construcție specială. D. este un gaz fără culoare, avînd aceleași proprietăți chimice cu hidrogenul, fiind mai puțin reactiv decît acesta. Amestecul de $\text{H}_2 + \text{D}_2$, în absență de orice catalizator, este stabil pînă la aproximativ 500°C. La temperatura camerei, D_2 cu H_2O nu intră în schimb izotopic. În prezent, d. are largi aplicații în industria atomică, sub formă de HDO sau D_2O ca moderator în reactoarele nucleare de tip uraniu natural — apă grea, și în cercetarea științifică pentru marcarea unor substanțe chimice (compuși marcați). În viitor, un mare potențial energetic îl va oferi d. în reacțiile termonucleare de fuziune controlată în plasmă fierbinte, în amestec de D—D sau D—T.

Se consideră că 1 l de apă grea conține o cantitate de atomi de d. care pot furniza o energie termică echivalentă cu cea a 300 l petrol sau 1 g de d. furnizează energia termică echivalentă cu a 2,8 t cărbune. Considerînd că oceanele

Terrei conțin $25 \cdot 10^{12}$ t de d. se poate aprecia importanța majoră a acestuia pentru energia viitorului.

Bibl.: Balaban, A. T., Gălățeanu, I., Georgescu, Gh., Simionescu, Ligia, *Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals Applied in Nuclear Medicine*, Ed. Academiei R. S. România, București, John Wiley, Chichester, New York, Toronto, Brisbane, Singapore, 1986.

DEVELOPARE, operație prin care imaginea fotografică latentă invizibilă obținută prin acțiunea luminii asupra unui material fotosensibil se face vizibilă. D. se realizează cu ajutorul unui revelator, substanță reducătoare foarte slabă (hidrosulfid de sodiu, metol, hidrochinonă etc.) care reduce numai sărurile de argint expuse în prealabil la acțiunea luminii, dar nu modifică chimic pe cele neexpuse (v. *Revelator*). Operația de d. desăvîrșește în întineric separarea argintului, începută deja în procesul de maturizare a emulsiei fotografice la nucleele de d. Cu această ocazie, prin captare de electroni, se reduc alți ioni de argint la atomi de argint, iar bromul este absorbit de gelatină. Prin aceasta, locul cristalului de bromură de argint este luat de o masă neagră, poroasă de argint metalic (v. *Fotografie*). Practic, pe materialul fotografic, în porțiunile care au fost supuse acțiunii radiațiilor luminoase se formează argint metalic negru, albul devine negru, tonurile luminoase se inversează, iar imaginea obiectului fotografiat apare în *negativ*. Porțiunile cele mai luminate ale subiectului sînt cele mai întunecate pe negativ și invers. În procesul de d., reducerea pe care o efectuează revelatorul începe de la nucleele de d. deja formate, imaginea de pe negativ fiind formată din argintul metalic obținut prin reducerea cristalelor inițiale de bromură de argint. După o d. mult prelungită se reduc și se înnegresc și părțile neexpuse, iar imaginea se „voalează”. Pentru a obține un negativ care să dureze în timp, se dizolvă într-o baie de fixare și se elimină toate sărurile de argint care nu au fost reduse. Numai după fixare un negativ își pierde sensibilitatea la lumină (v. *Fixare*). Prelucrarea materialelor fotosensibile se efectuează la întineric sau la o lumină specială. Pentru obținerea unui negativ (cliseu) de calitate, d. trebuie să fie omogenă, să prezinte o granulație cît mai fină, o scară cenușie cît mai gradată în nuanțe și să nu prezinte deteriorări mecanice. Factorii care influențează d. sînt: temperatura băii (20°C), durata d. (4—12 min în funcție de natura materialelor fotosensibile) și concentrația revelatorului. În cazul copierii și al obținerii imaginilor pozitive pe hîrtie, acestea se prelucurează asemănător cu materialul negativ în camera obscură, la o lumină corespunzătoare. După expunere, hîrtia se trece prin revelator, apă, fixator, apă de spălare și se usucă. D. pozitivă se deosebește de cea negativă prin compoziția revelatorului.

Bibl.: Stapf, H., *Practica fotografică*, Ed. Tehnică, București, 1958, trad. din limba germană.

DEVERSOR (sau preaplin), conduită — de obicei, cu secțiune circulară — avînd marginea superioară într-un plan orizontal, peste care deversează un lichid fără a umple în

întregime secțiunea d . (fig. 1). În fig. 1, a este reprezentat tipul uzual de d . circular, debitul de lichid fiind funcție de diametrul, respectiv circumferința C a țevii deversoare și de înălțimea Z a stratului de lichid deasupra d . Debitul de

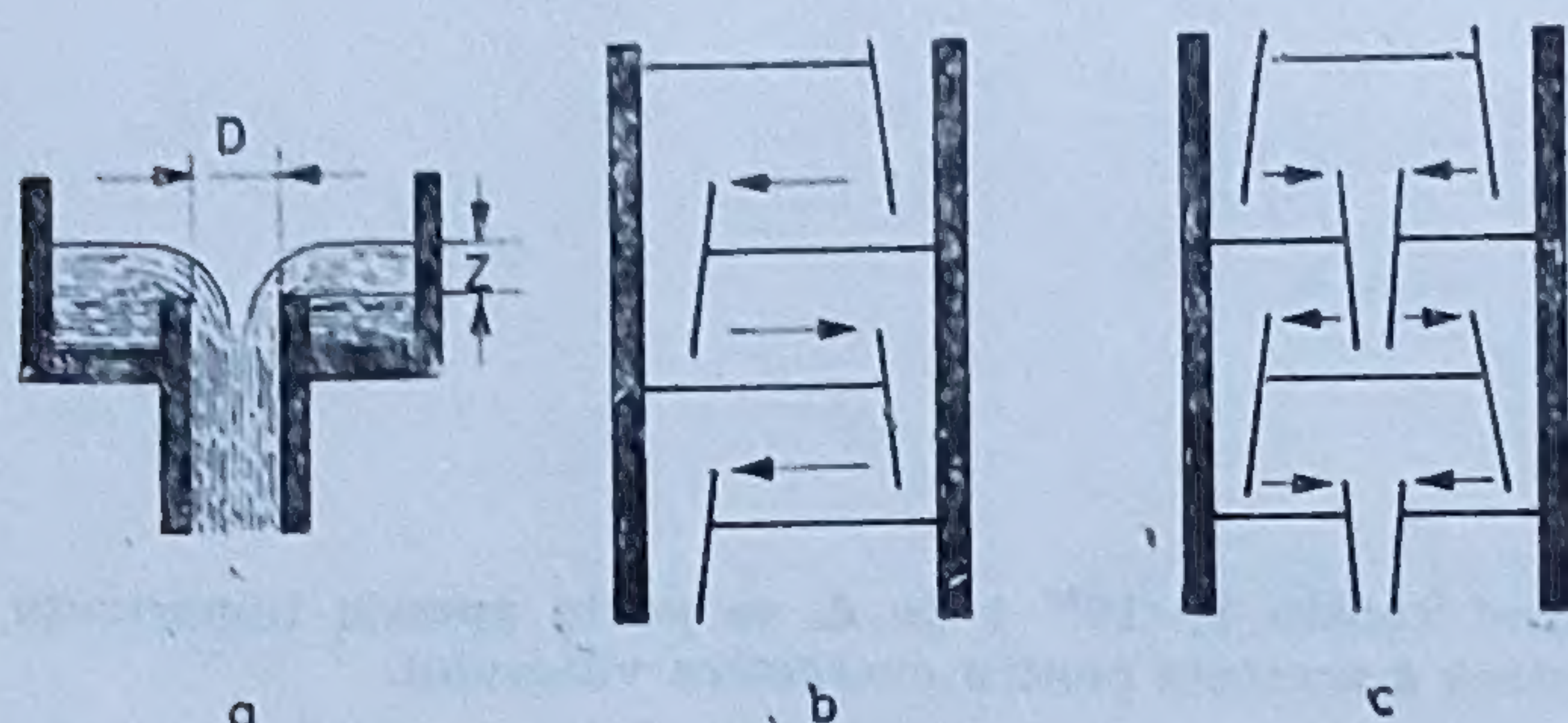


Fig. 1. Deversoare:

a — deversor cu secțiune circulară; b — coloană de distilare cu un deversor pe fiecare taler; c — coloană de distilare cu un deversor central, alternând cu talere cu două deversoare laterale.

lichid care curge prin d . se calculează cu formula lui Gourley : $L = 1,47CZ^{1,4}$ sau cu formula lui Francis : $L = 1,84CZ^{1,5}$. În fig. 1, b este reprezentat d . cu cea mai mare răspundere, la coloanele de distilare, cu un singur d . iar în fig. 1, c , cu două d . D . pentru crearea unui film de lichid continuu pe peretele interior al unei țevi (fig. 2) se folosesc la evapora-

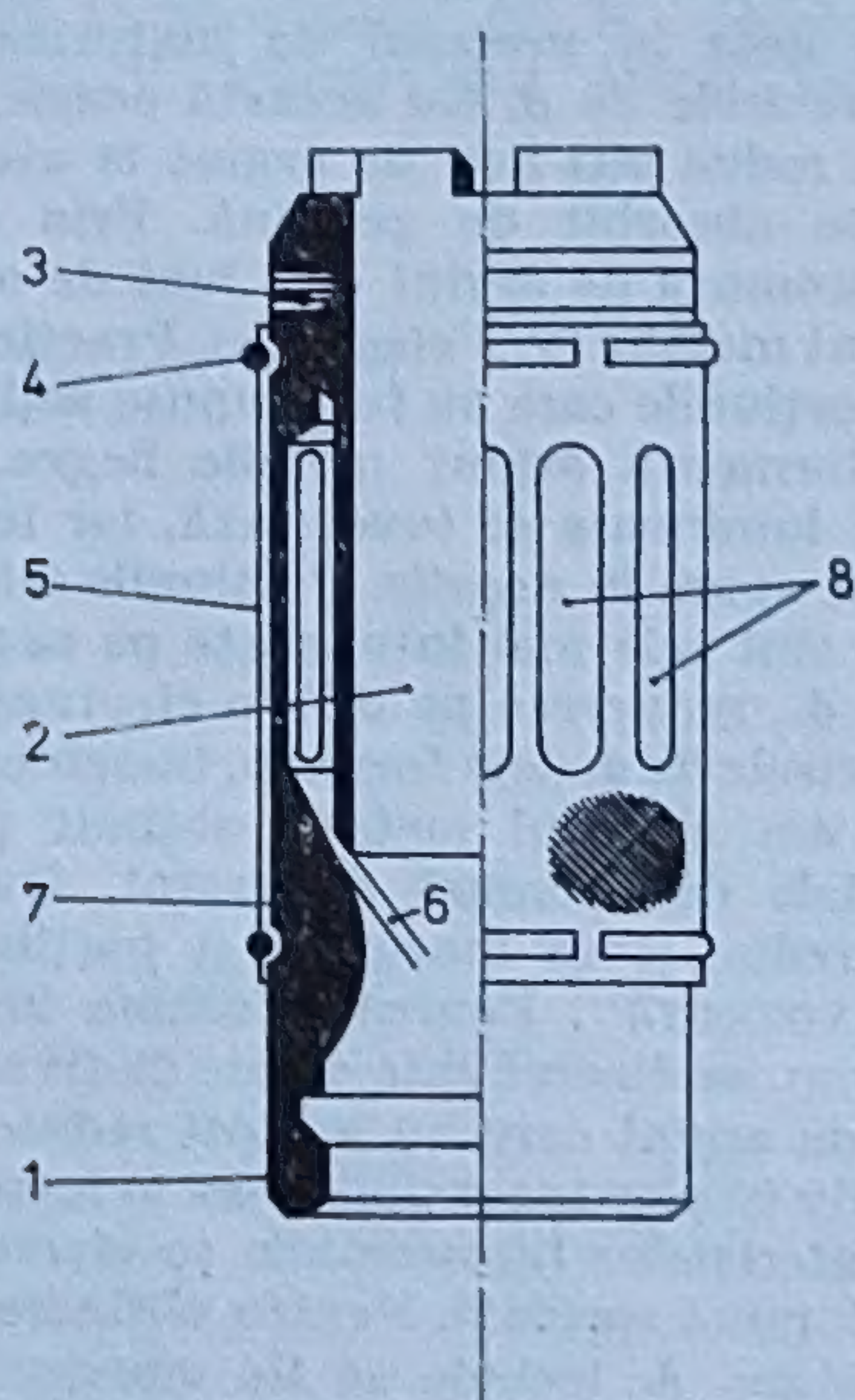


Fig. 2. Deversor pentru crearea unui film de lichid descendent:

1 — corpul deversorului; 2 — dispozitiv de reglare a grosimii filmului; 3 — șalbe pentru reglarea înălțimii dispozitivului de reglare; 4 — inel pentru fixarea sitei; 5 — sită pentru reținerea impurităților solide; 6 — fantă pentru reglarea debitului de lichid și a grosimii filmului; 7 — dispozitiv pentru formarea filmului continuu; 8 — fante pentru intrarea lichidului în deversor.

toarele în film, la absorberele în film, la unele evaporatoare multitubulare cu film descendent sau desorbere, ș.a. Lichidul intră în d . prin fantele 8, protejate împotriva pătrunderii impurităților de sita 5, fixată cu inelele 4, și pătrunde în țeava cu film descendent prin fanta 6 și dispozitivul 7 care creează filmul. Debitul de lichid și grosimea filmului sînt reglate de numărul de șalbe, 3, dintre corpul d ., 1, și dispo-

zitivul de reglare 2, care se înșurubează în el. D . cu care este prevăzut talerul coloanei de distilare poate fi circular, de tip coardă sau segment, în funcție de debitul de lichid. D . circulare se folosesc la rapoarte ale debitului de lichid, L_V , față de cel de vapor, V , L/V mai mici de 0,1 kg lichid/kg vapor. La d . tip coardă sau segment, încărcarea maximă de 45—60 m³/h lichid pe metru de prag deversor nu trebuie depășită. În cazul cînd nu este suficient un singur d ., se folosesc două sau mai multe d . La talerele prevăzute cu un singur d ., acesta se montează alternativ de o parte și de alta, diametral opuse, circulația fluidului pe taler fiind într-un singur sens. Talerele cu două sau mai multe d . au circulația fluidului în două sensuri, reducînd sarcina specifică de lichid a pragului d . și lungimea drumului parcurs de lichid la jumătate. Totodată se micșorează gradientul hidraulic al talerului, Δ , la jumătate (fig. 3), reducînd simțitor circulația preferențială a vaporilor prin lichidul de pe taler și îmbunătățind transferul de masă. Timpul de staționare al lichidului pe taler este însă mai mic la talerele cu mai multe d ., scăzînd eficacitatea. La același diametru, talerul cu mai multe d . are o suprafață ocupată de clopoței sau cu perforații mai mici decît la talerul cu un singur d . În concluzie, coloanele cu talere cu mai multe d . sînt mai scumpe, iar la aceeași sarcină de vapor, au diametrul ceva mai mare. Ele sînt avantajoase la rapoarte L/V ridicate și la coloane cu diametre mari. Viteza lichidului în d . este de 0,1—0,4 m/s, iar timpul de staționare în buznarul de deversare este în medie de 7—10 s, depinzînd de diferența $\rho_L - \rho_V$. Pentru degazarea mai bună a lichidului se folosesc d . din segmenti cu plăci înclinate, astfel încît aria superioară a d . să fie dublul ariei inferioare. În partea lor inferioară, d . intră în lichidul de pe talerul inferior, realizînd o închidere hidraulică, astfel încît vaporii să treacă numai prin clopoței, site, supape etc. Capătul inferior al plăcii sau țevii deversoare se amplasează la o asemenea distanță, s_h , de taler, încît aria secțiunii de curgere a lichidului, cuprinsă între d . și taler să fie mai mare decît aria secțiunii zonei inferioare a d ., respectiv

$$s_h l > al, s_h > a \quad (1)$$

$$ds_h > \frac{d}{4}; s_h > \frac{d}{4} \quad (2)$$

În afară de secțiune, două elemente geometrice sînt esențiale la calculul d . coloanelor, și anume : înălțimea pragului deversor și înălțimea lichidului clar în d . (fig. 3). Înălțimea pragului, h_z , se calculează la talerele cu clopoței cu ajutorul relației:

$$h_z = h_{f0} + h_s - h_d \quad (3)$$

h_{f0} are constructiv valoarea de 30—60 mm, iar h_s , distanța între suprafața lichidului clar pe taler și partea superioară a fantelor, are constructiv valori cuprinse între 15 și 40 mm; h_d este înălțimea închiderii hidraulice dinamice, care pentru d . cu secțiunea circulară se calculează cu ajutorul relației:

$$h_d = 27,5 \left(\frac{L}{D} \right)^{0,704}, \text{ mm} \quad (4)$$

în care L este debitul de lichid, m³/h, și D — diametrul d ., m. Înălțimea închiderii hidraulice dinamice pentru d . cu placă se calculează cu relația semiempirică:

$$h_d = K_1 K_2 \left(\frac{L}{l_d} \right)^{2/3}, \text{ mm} \quad (5)$$

în care l_d este lungimea efectivă a pragului deversor; K_1 — un coeficient funcție de L , l_d și diametrul interior al coloanei, D_i , și are valori cuprinse între 1 și 2, dar mai apropiate de 1,

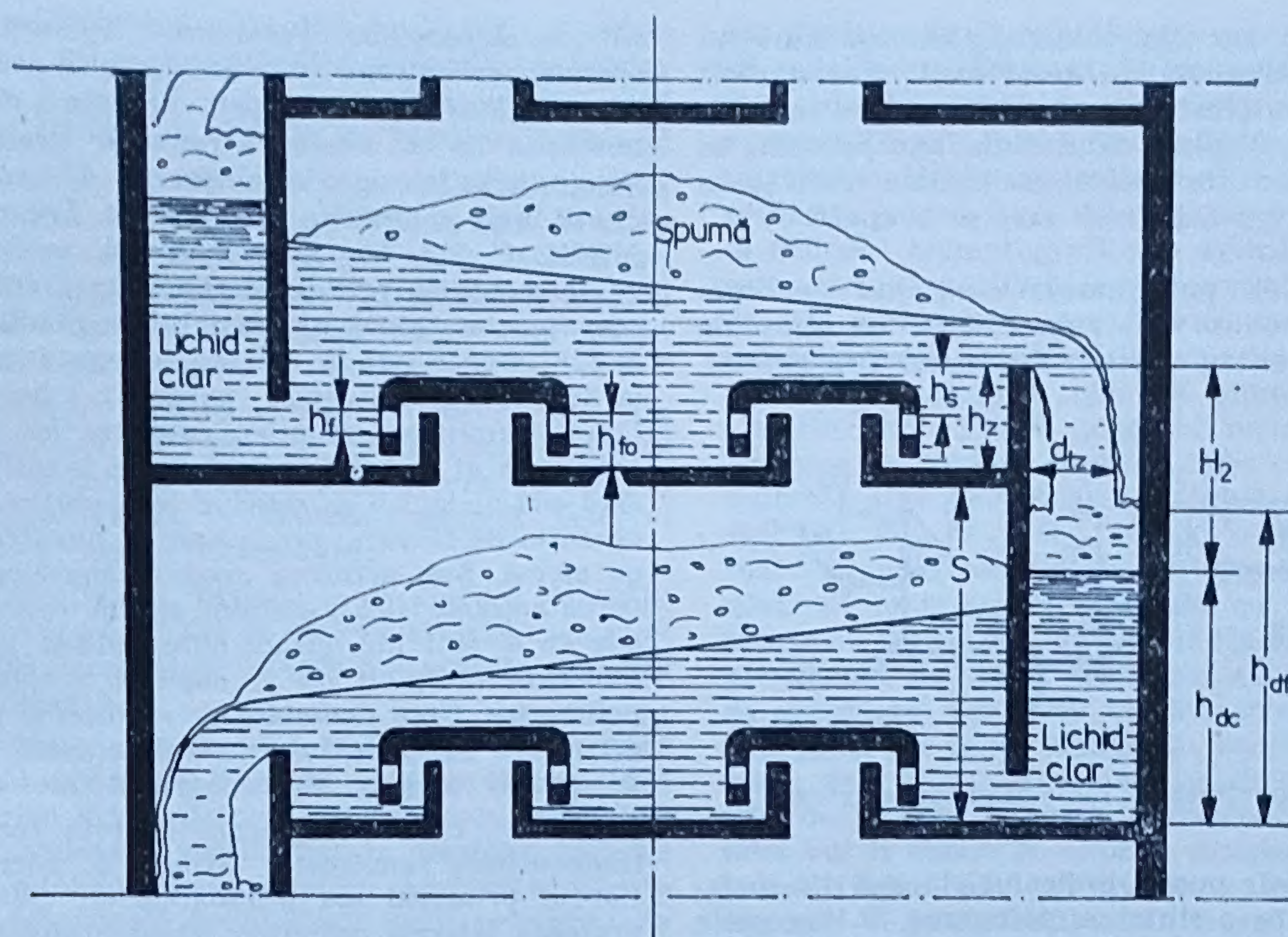


Fig. 3. Taler cu clopoței. Elementele pentru calculul înălțimii lichidului clar în deversor h_{dc} și ale înălțimii pragului deversor h_z .

(în general 1–1,2); $K_2 \sim 2,84$ pentru d. cu pragul plat și $K_2 \sim 6,13$ pentru placă deversoare cu creștături triunghiulare, cu unghiul la vîrf de 90° . Înălțimea lichidului în d., h_{dc} se compune din contribuția diferitelor pierderi de presiune și din diferite înălțimi de lichid

$$h_{dc} = h_t + h_z + h_d + \Delta + h_{zt} + h_r \quad (6)$$

în care h_t este pierderea totală de presiune a vaporilor la trecerea prin coloană și se poate calcula cu relația:

$$h_t = 0,145 \frac{\rho_V}{\rho_L} \left(\frac{V}{A_{cc}} \right)^2 + 0,8 h_{ud} + 0,0254 \quad (7)$$

În această relație, ρ_V și ρ_L sînt densitățile vaporilor și, respectiv, a lichidului, V — debitul de vaporii, m^3/s , A_{cc} — aria totală a secțiunii coșurilor de pe un taler, m^2 , iar h_{ud} este închiderea dinamică a fantei și reprezintă înălțimea de lichid de la partea superioară a fantei pînă la nivelul superior al lichidului, la jumătatea drumului parcurs de acesta; h_{ud} se calculează cu relația:

$$h_{ud} = h_s + h_d + 0,5\Delta \quad (8)$$

În care h_s constructiv are valoarea de 15–40 mm, iar h_d se calculează cu ajutorul relațiilor (4) și (5). Valorile recomandate pentru h_{ud} , pentru coloane care lucrează în vacuum, sînt de 0,0125–0,038 m coloană de lichid, 0,025–0,06 m pentru coloanele care lucrează la presiune atmosferică, de 0,038–0,076 m pentru coloanele care lucrează la presiunea de 3,45–6,90 bar și de 0,051–0,102 m pentru coloanele care lucrează la presiunea de 13,8–34,5 bar. Înălțimea pragului deversor, h_z , și înălțimea închiderii hidraulice dinamice, h_d , se calculează cu ajutorul relațiilor (3), (4) și (5). În plus, pentru h_d se dau relațiile lui Francis:

— pentru d. de tip coardă

$$h_d = 2,83 \cdot 10^{-3} \cdot F_z(L/L_p) \quad (9)$$

— pentru d. circular

$$h_d = 1,075 \cdot 10^{-3}(L/d_p) \quad (10)$$

în care L este debitul de lichid, m^3/h ; L_p — lungimea pragului (sau lungimea corzii în cazul d. de tip segment), iar d_p — diametrul pragului circular, m; F_z este un factor de corecție în cazul d. de tip segment, neimportant în cazul cînd raportul dintre lungimea pragului și diametrul coloanei este mare. Pierderea de presiune la ieșirea lichidului din d. pe talerul inferior, h_{zt} , se calculează cu relația:

$$h_{zt} = 1,275 \cdot 10^{-8} (L/A_{zt}), \quad (11)$$

A_{zt} fiind aria secțiunii de ieșire a lichidului pe talerul inferior. Pierderea reziduală de presiune h_r , care se datorează consumului de energie la formarea bulelor de vaporii și generării turbulenței prin masa de lichid aerat, se calculează cu relația:

$$h_r = 0,0127(\rho_{apd}/\rho_L) = 12,7/\rho_L \quad (12)$$

Pierderea reziduală de presiune se exprimă în m coloană de lichid și are valori cuprinse între 0 și 0,5 mbar.

Bibl.: Brevet R. S. România nr. 81998/1981; Bratu, A. E., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. III, București, Ed. Tehnică, 1985; Strătuță, C., *Fracționarea, principii și metode de calcul*, București, Ed. Tehnică, 1986.

DEWAR, VAS ~, recipient de sticlă sau de metal cu pereți dubli între care se face vid, utilizat mai ales pentru păstrarea gazelor lichefiate. J. Dewar a lichefiat pentru prima dată în 1898 hidrogenul, folosind procedeul Linde cu răcire prealabilă. Temperaturile de fierbere la presiunea atmosferică ale unor gaze lichide sînt: oxigen = 90,2 K; aer = 80 K; azot = 77,4 K; neon = 27,3 K; hidrogen = 20,4 K și heliu = 4,2 K. Deoarece aerul este un amestec de mai multe gaze, temperatura de fierbere a aerului lichid variază ușor (crește) în timpul fierberii, pe măsură ce fracțiunea componentei cu punct de fierbere mai scăzut (azotul) scade din faza lichidă. În cazul vaselor Dewar, dacă presiunea din volumul în care se produce evaporarea gazului lichefiat este redusă în raport cu presiunea atmosferică, temperatura lichidului care se evaporă se va micșora, iar temperatura spațiului de răcit va deveni ceva mai mică. În practică, pentru reducerea presiunii gazului în echilibru cu lichidul său, se recurge la o extra-

gere continuă a acestui gaz din volumul răcit, cu ajutorul unor pompe de vid preliminar. În acest mod, spațiul răcit trebuie să fie izolat de atmosfera ambiantă, ceea ce se realizează cu vase Dewar. Reglând debitul de gaz pompat, se poate modifica presiunea din spațiul ce trebuie răcit și, în consecință, și temperatura lichidului care se evaporă.

DENTRANI, grup de polizaharide conținând molecule de D-glucopiranoză produse din zaharoză de un grup de bacterii sau enzimele lor, în special, din genul *Leuconostoc*.

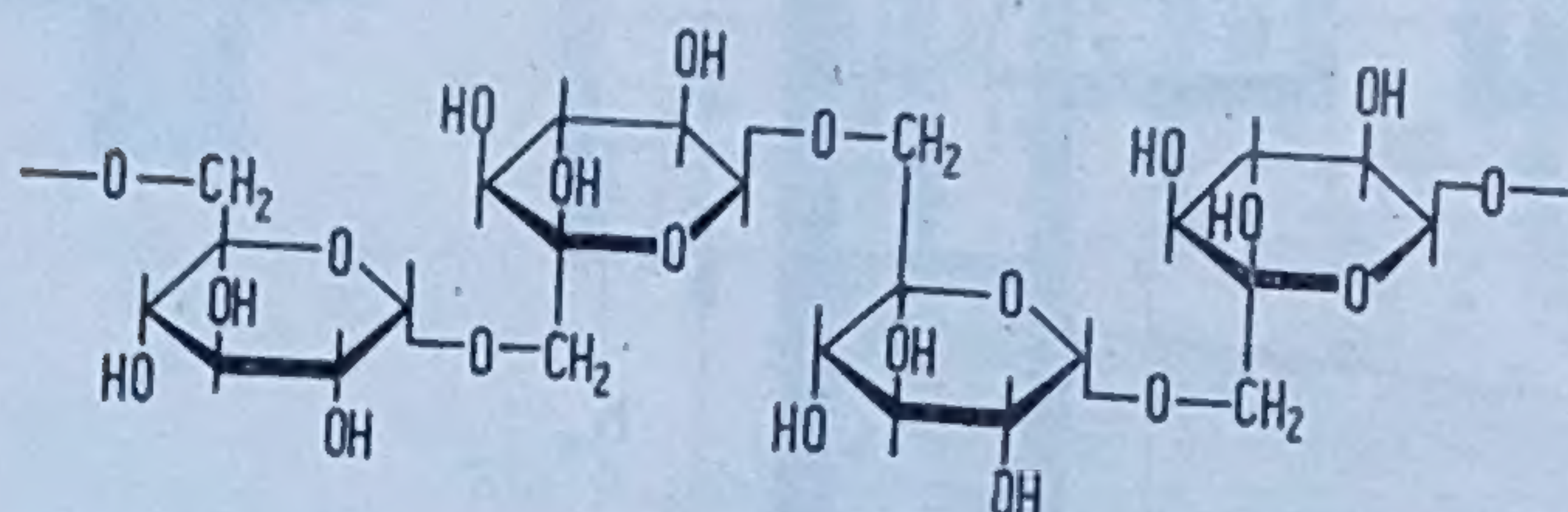


Fig. 1. Structura parțială a moleculei de dextran.

Microorganismul folosește numai radicalul glucoză din molecula de zaharoză pentru a sintetiza polimerul. D. fac parte din grupa polizaharidelor extracelulare microbiene. Polizaharidul a fost identificat în soluțiile de zahăr rezultate la prelucrarea sfecei infectate incidental cu *Leuconostoc*. Acestea deveneau viscoase, transformându-se într-o masă gelatinoasă care împiedica cristalizarea zahărului. D. brut ($C_6H_{10}O_5$)_n este un polimer solubil în apă cu masa moleculară putând ajunge la zeci de milioane. Este constituit din unități de D-glucopiranoză unite în special prin legături 1,6-α-glicozidice (50–97% din totalul legăturilor); un număr mai mic de legături sint 1,4- și 1,3-α-glicozidice diferind după tipul de bacterii care produce d. D. produs de *Leuconostoc mesenteroidis* B 512, folosit de firma Pharmacia-Suedia, cuprinde cca 91 legături 1,6-, iar restul sint legături de ramificații 1,4-α- și 1,3-α-glicozidice. Sinteza d. are loc prin reacții de transglucosilare catalizate de dextran-zaharaza. Mecanismul reacției constă în formarea complexului enzimă-substrat din care se eliberează în mediu fructoza, restul de glucoză fiind transferat unui acceptor. Ca acceptori primari pot funcționa glucoza, maltoza, izomaltoza și alte zaharuri. O dată inițiat lanțul de d., acesta devine acceptorul preferat al enzimei. Dextran-zaharaza fiind o enzimă extracelulară, biosinteza d. se poate realiza și în lipsa bacteriei cu enzima secretată în mediul de cultură. Fabricarea d. se face prin cultivarea bacteriei *Leuconostoc mesenteroidis* submers, sub o ușoară aerare și suprapresiune, la 25°C, timp de 10–11 h, într-un mediu de cultură conținând 2–3% zahăr, 2% extract de porumb, 2–3% fosfat de potasiu, 0,02% sulfat de magneziu, 0,001% clorură de sodiu, 0,001% sulfat feros cristalin și 0,001% sulfat de Mn. pH-ul este corectat cu alcalii și menținut la valoarea 7, în primele 5–6 h. În final, pH-ul devine 5,7–5,0. După dezvoltarea culturii, bacteriile sint îndepărtate prin filtrare sau centrifugare, pH-ul se aduce la 5,0–5,2, care este pH-ul de stabilitate maximă al enzimei, și soluția se poate folosi pentru sinteza d. Pentru aceasta se adaugă 10% zaharoză și se menține temperatura la 15°C. Când reacția este terminată, se trece la precipitarea și purificarea d. cu alcool. Prin biosinteza cu enzima dextran-zaharaza se obține de la început un d. cu masa moleculară corespunzătoare utilizării clinice. În cazul biosintezei în cultură, polimerul are masa moleculară cu mult mai mare decât cea indicată pentru utilizarea majoră ca înlocuitor de plasmă. Pentru standardizare d. este hidrolizat acid sau enzimatic pînă la masele moleculare 40 000 și 70 000 daltoni, reacția de depolimerizare fiind condusă prin controlul modificării viscozității. Pentru scindarea enzimatică se pot folosi endodextranaze, enzime inductibile produse de anumite specii de mușegăiuri (*Peni-*

cillium, *Aspergillus*, *Verticillium*, *Spicaria*) și bacterii. Aceste enzime au acțiune asemănătoare α-amilazelor, hidrolizînd orice legătură 1,6-α și prin aceasta „dextrinizînd” macromolecula de d. Endodextranazele produse de *Penicillium lilacinum* se folosesc la obținerea d. pentru utilizări clinice din d. înalt polimerizat produs de *Leuconostoc mesenteroidis* NRRL B 512. Depolimerizarea d. se face chiar în mediul de fermentație prin adăugarea unei culturi de *Penicillium lilacinum*, obținută în prealabil pe mediu cu cartofi glucoză la 23°C. Cantitatea de cultură adăugată trebuie să corespundă la 80 unități dextranice pentru 1 l lichid de fermentație. După terminarea reacției, care are loc la pH-ul optim de activitate al enzimei (4,7–6,5), se inactivează enzima coborînd pH-ul la 2,5 și ridicînd temperatura la 40°C. Urmează operația de filtrare, precipitare și purificare prin fracționare cu alcool. Sub acțiunea exodextranazelor existente în țesuturile animale (ficat, plămîni, splină, rinichi, mușchi) moleculele de d. sint hidrolizate eliberîndu-se glucoza moleculă cu moleculă începînd de la capătul nealdehidic al lanțurilor polimerice. Spre deosebire de amidon și glicogen, biosinteza d. nu are loc prin intermediul formării glucoz-1-fosfatului. În soluții apoase, d. nedegradat are o rotație specifică $[\alpha]_D^{20} = +195^\circ$. D. nedegradat este format din molecule filamentoase ramificate, vizibile la microscopul electronic. Lanțul principal are o lungime de 30–100 Å, sugerînd prezența laterală radială a ramificațiilor formate din lanțuri de cca 10 unități glucoză. Hidroliza polimerului la fracții de masă moleculară inferioară se realizează prin încălzirea unei soluții de d. nativ, cu concentrație 5% adusă cu acid clorhidric la pH 2,1, timp de 4 h, la temperaturi de 90... 95°C. Separarea fracțiilor de o anumită masă moleculară se face prin precipitare cu alcool de anumite concentrații. O omogenitate mai bună a distribuției de molecule de o anumită masă se realizează culegînd fracțiile precipitate la diferențe mici ale concentrației alcoolice. D. utilizat în diverse scopuri se prezintă ca o pulbere albă amorfă, solubilă în apă. Prezintă toate proprietățile polizaharidelor de masă moleculară mare, fiind stabil la alcalii și hidrolizînd relativ ușor cu acizii minerali pînă la glucoză. D. este solubil în soluții de săruri, dar insolubil în mulți solvenți organici. Această ultimă proprietate este folosită în prepararea unor fracții mai omogene ale moleculei cu o anumită masă moleculară. D. este neutru din punctul de vedere al încărcării electrice și în consecință nu posedă punct izoelectric și nici nu migrează în cîmp electroforetic. Este relativ rezistent la încălzire, putînd fi sterilizat termic. Pentru determinarea d. s-au propus mai multe metode. Pentru extractele din țesuturi s-a folosit determinarea rotației specifice. Metoda necesită purificarea prealabilă a extractului cu acid tricloroacetic, pentru eliminarea proteinelor, și cu amilază, pentru îndepărtarea glicogenului. O metodă care nu necesită îndepărtarea glicogenului constă în precipitarea d. sub formă de complex cu cuprul, complex care este insolubil în soluții alcaline. Cuprul nereacționat este măsurat colorimetric prin reacția cu dietilditio-carbamat. D. poate fi hidrolizat complet în glucoză care este măsurată ca atare. D. are multiple utilizări, de cea mai mare importanță fiind cea de înlocuitor de plasmă. S-a demonstrat că d. poate restabili volumul singelui circulant și menține presiunea sanguină, asigurînd supraviețuirea în stările de șoc provocate experimental sau survenite accidental. După introducerea în organism, moleculele mici de d. sint rapid eliminate în urină. O mare parte din d. reținut este metabolizat. Folosindu-se d. marcat cu ^{14}C s-a constatat că 92% din d. administrat se regăsește în următoarele zece zile de la administrare sub formele: 64% excretat în urină, 26% ca dioxid de carbon eliminat prin respirație și 2% în fecale. Ca soluție perfuzabilă sint folosite două tipuri: d. 40 și d. 70 ce diferă prin masa moleculară medie ponderată, care este de respectiv 40 000 și 70 000 daltoni. D. 40 000 are o putere rotatorie specifică $[\alpha]_D^{20} = +197 - +201$; $c = 6$ în apă. Viscositatea intrinsecă $[\eta]_{20} = 0,180 - 0,220$ dl/g; $c = 2$

în apă. Viscositatea intrinsecă a fracției 8–10,5%, cu masa moleculară mare $[\eta]_{20}$ cel mult 0,290 dl/g. Viscositatea intrinsecă a fracției de 8–10,5% cu masa moleculară mică $[\eta]_{20}$ = cel puțin 0,110 dl/g. D. 70 000 are o putere rotatorie specifică $[\alpha]_D^{20} = +197 - +201$ ($c = 6$ în apă). Viscositatea intrinsecă $[\eta]_{20} = 0,235 - 0,270$ dl/g; $c = 2$ în apă. Viscositatea intrinsecă a fracției 8–10,5% cu masa moleculară mare $[\eta]_{20} = 0,340$ dl/g. Viscositatea intrinsecă a fracției 8–10,5% cu masa moleculară mică $[\eta]_{20}$ = cel puțin 0,160 dl/g. Ca soluții perfuzabile, se folosesc:

- d. 40 în concentrație 10% în soluție de clorură de sodiu 0,9% sau de glucoză 5%, ambele soluții fiind izotonice cu sângele. Se utilizează pentru ameliorarea circulației sanguine — expansiunea volumului plasmiei (efectul hipervolemie) — și ca antitrombotic;
- d. 70 în concentrație 6% în soluție de clorură de sodiu 0,9% sau de glucoză 5%. Are ca acțiune majoră expansiunea volumului circulant în cazurile când aceasta prezintă o scădere importantă.

D. este în general netoxic, putând fi administrat în cantitate de câțiva litri de sol. 6% în 24 h. Fiind apropiat ca structură cu unele polizaharide din structura capsulei pneumococelor, d. poate declanșa accidente anafilactice la persoane care au suferit anterior de o infecție pneumococică. Aceleași accidente pot apărea și la persoanele sensibilizate prin consumul de zahăr conținând mici cantități de d. Pentru a se evita astfel de accidente se practică intradermoreacția la d., înainte de administrare. În ceea ce privește capacitatea antigenică a d. s-a demonstrat că substanța administrată la om în doză de 1 mg produce formarea de precipitine, apariția de eritem cutanat și reacții papuloase. Introdus însă în doze mari în perfuzie nu se mai produce apariția anticorpilor. Deși, de obicei, nu produce tulburări hepatice sau renale, trebuie administrat cu prudență în insuficiența renală. D. a găsit o largă utilizare în cercetări de biochimie, atât fundamentale, cât și în scop preparativ, după modificarea structurii sale corespunzător diverselor utilizări specifice. Sub denumirea de *Sephadex G* sunt comercializate de firma Pharmacia — Sue-

dia produse de d. reticulat cu epichlorhidrină. Variind gradul de reticulare se formează geluri cu diverse mărimi ale porilor și, respectiv, grade de adsorbție a apei (umflare). Aceștia se prezintă sub formă de mici sfere potrivite pentru lucrări în coloane. Mărimea sferelor este definită în funcție de natura utilizării (supra fine, fine, medii și mari), corespunzător de la utilizări cromatografice la aplicări industriale. Gradul de reticulare, respectiv mărimea porilor, determină, prin efectul de sită moleculară, posibilitatea fracționării amestecului de macromolecule având mărimi diferite în fracții de o anumită mărime a moleculei, operație cunoscută sub denumirea de „gel-filtrare”. Pot fi separate molecule de interes biologic cu mase moleculare cuprinse între câteva sute și milioane de daltoni. Sunt comercializate produsele notate cu G_{10} , G_{15} , G_{25} , G_{50} , G_{75} , G_{100} , G_{150} , G_{200} , care separă în ordine crescătoare a masei moleculare. Principiul gel-filtrării constă în: dintr-un amestec de molecule cu mărimi diferite, trecute printr-un gel cu pori de o anumită dimensiune, moleculele cu dimensiuni mai mari decât cele ale porilor (deasupra limitei de excludere) vor trece mai departe, iar cele cu dimensiuni mai mici vor intra în pori în cantitate mai mică sau mai mare, dependent de formă și mărimea lor, și vor fi întârziate față de moleculele mari la trecerea lor prin gel. Moleculele mici vor fi eluate în ordine descrescândă a masei lor moleculare făcând din gel-filtrare o metodă nedestructivă de separare și pentru estimarea masei moleculare. *Sephadex G* este stabil în domeniul de pH 2–12 și în mediu conținând uree sau detergenți. Poate fi sterilizat prin autoclavare. *Sephadex LH 20* și *Sephadex LH 60* se obțin din *Sephadex G₂₅* și *Sephadex G₅₀* prin hidroxipropilare și sunt utilizați pentru separări (fracționări) de lipide, steroli, acizi grași, hormoni, vitamine ș.a. Separările au loc în prezență de solvenți organici, mecanismul fiind nu numai de gel-filtrare, ci și de cromatografie de adsorbție și de repartitie. Prin modificări chimice corespunzătoare ale d. reticulat firma Pharmacia — Suedia a realizat și schimbători de ioni cu largă utilizare în cercetări fundamentale și aplicative de biochimie (tabelul 1). Toți schimbătorii de ioni *Sephadex* sunt stabili între pH 2,0 — 12,0 și pot fi autoclavați la 120°C la pH 7,0.

Tabelul 1

Schimbători de ioni din dextran reticulat comercializați (*Sephadex*)

Tip	Porozitate	Grupare funcțională (mod de acțiune)	Ion activ	Total capacitate miliechivalenți/gram	Capacitate hemoglobină g/g
<i>DEAE Sephadex</i>	A 25 A 50	metilaminoetil (slab bazic)	clor	$3,5 \pm 0,5$	0,5 5,0
<i>Q AE Sephadex</i>	A 25 A 50	diethyl (2-hidroxipropil) amino- etil (puternic bazic)	clor	$3,0 \pm 0,4$	0,3 6,0
<i>CM Sephadex</i>	C 25 C 50	carboximetil (slab acid)	sodiu	$4,5 \pm 0,5$	0,4 9,0
<i>SP Sephadex</i>	C 25 C 50	sulfopropil (puternic acid)	sodiu	$2,3 \pm 0,3$	0,2 7,0

— Sulfatul de d. este un derivat al d. produs prin esterificarea d. cu acid clorsulfonic:

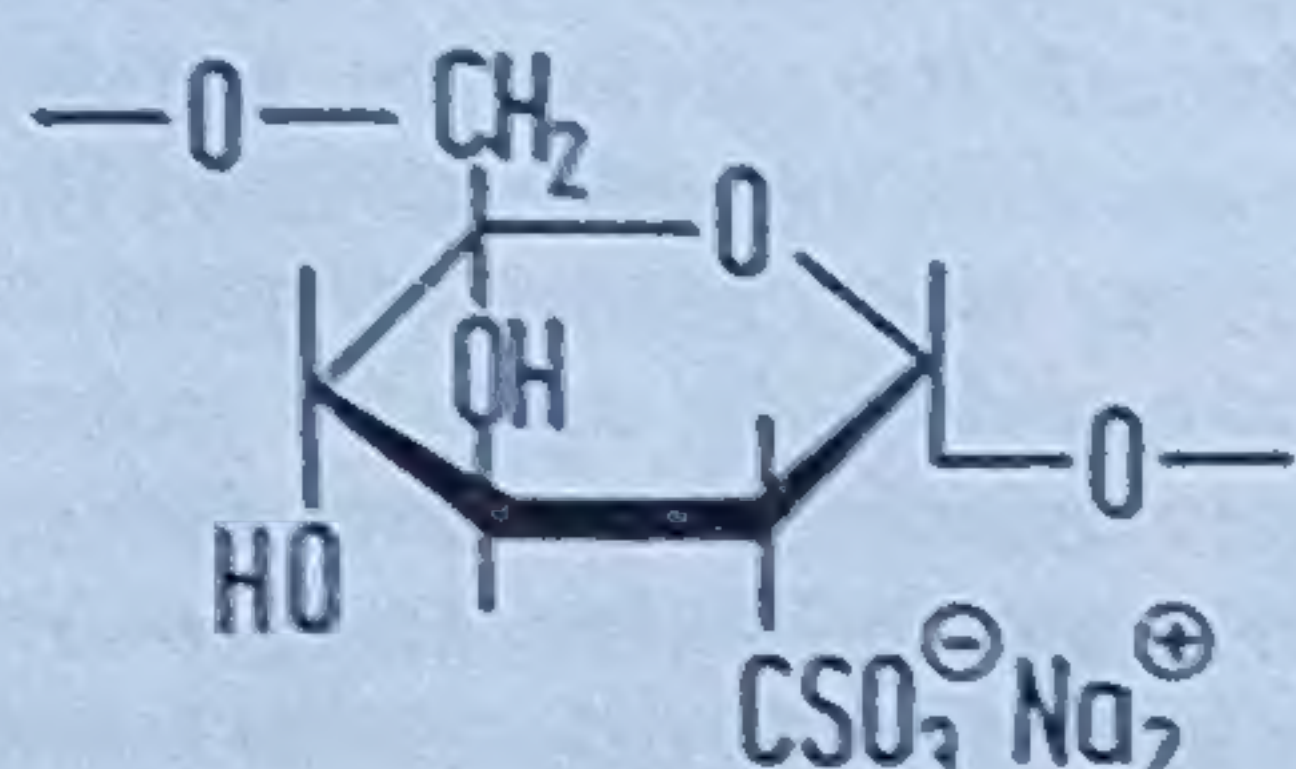
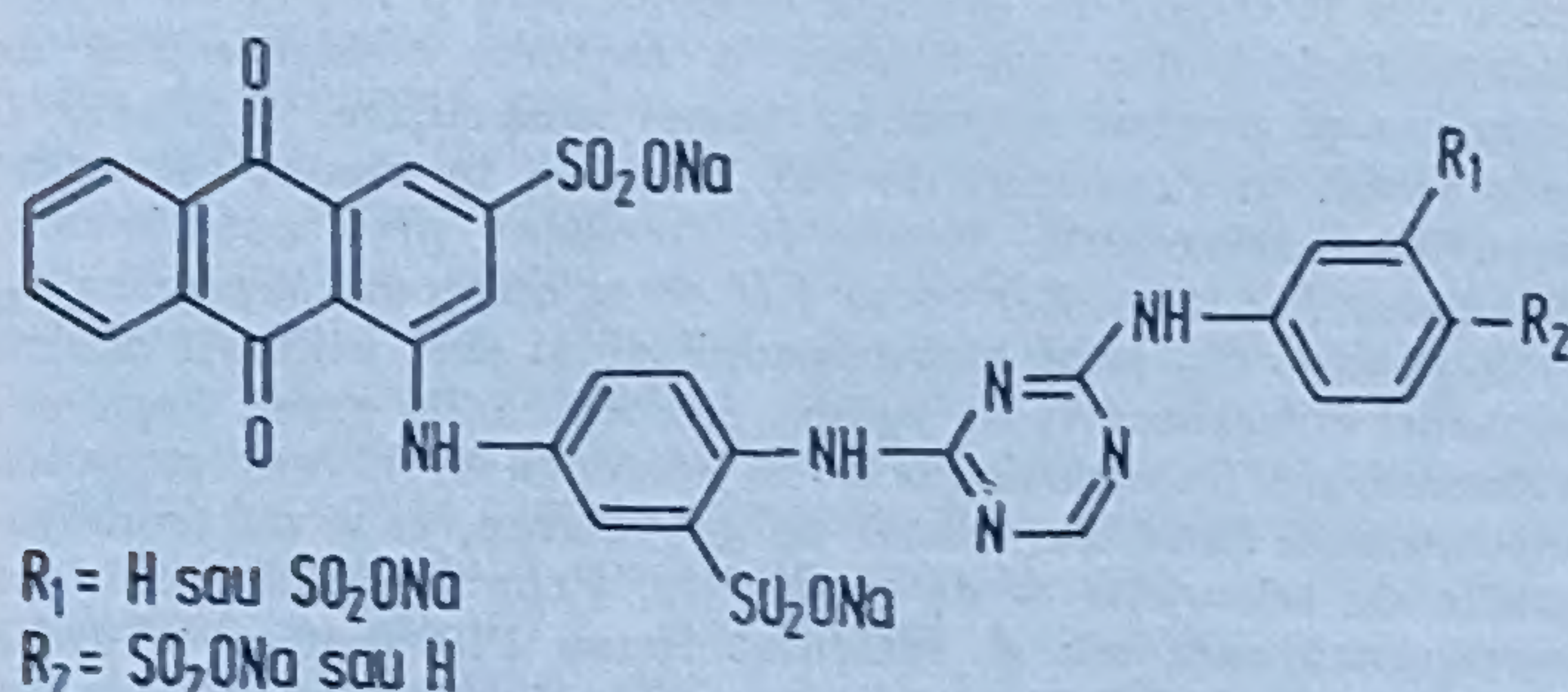


Fig. 2. Structura parțială a sulfatului de dextran.

Compusul cu masa moleculară medie 500 000 și conținut de sulf 17%, ceea ce corespunde la o medie de 2,3 grupări sulfat la un rest de glucoză, este folosit în cercetări fundamentale ale inter-reației celulă-substrat în estimarea β -lipoproteinelor și ca inhibitor al ribonucleazei. Polimerii sulfatați cu masa moleculară mică (cca 8000) sunt folosiți ca înlocuitori ai heparinei pentru acțiunea lor anticoagulantă.

— D. albastru 2000 se prepară din d. cu o granulație medie de 2000 000, prin introducerea unui cromofor policiclic. Este o pulbere liofilizată care se dizolvă rapid în apă.



Cromoforul dextranului albastru

Se folosește pentru determinarea volumului interstițial și a corectitudinii umplerii coloanelor în gel-filtrare.

— Fier-d. se formează prin complexarea fierului cu d. Se obține în soluție astfel: la o soluție concentrată de d. cu masa moleculară 4000 ± 1000 se adaugă o soluție de clorură ferică. Se alcalinizează amestecul prin adăugare de soluție de carbonat de sodiu până la pH 12–13. Se încălzește la 90°C, menținând 30–45 min la această temperatură. Se răcește la 25°C și complexul Fer-d. se precipită cu metanol. Se purifică prin reprecipitare cu metanol la pH 5–6 și trecere pe schimbători de ioni slab acid și slab bazic. Efluentul obținut de la schimbătorii de ioni este filtrat și adus prin concentrare sub vid la un conținut de Fe^{3+} 100 mg/ml. Se sterilizează soluția prin încălzire la 120°C, 30 min. Se folosește în combaterea anemiei feriprive la purcei prin injecții intramusculare.

Bibl.: Nenițescu, C. D., *Tratat elementar de chimie organică*, vol. II, Ed. Tehnică, București; Ciorănescu, Ecaterina, *Medicamente de sinteză*, Ed. Tehnică, București, 1966; Vasilescu, I., *Tehnologia și aplicațiile industriale ale enzimelor*, Ed. Tehnică, București, 1972; Dobrescu, D., *Farmacodinamie*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1985.

DEXTRINE, polizaharide rezultate la hidroliza parțială a amidonului, constituite din polimeri cu masa moleculară inferioară acestuia. Ele constau dintr-un amestec al diverselor forme care se obțin în procesul de hidroliză, pornind de la amidon până la glucoză. Denumirea de d. se datorește proprietății pe care o prezintă în soluție de a rotii spre dreapta planul luminii polarizate. În stare naturală se găsește în mici cantități în regnul vegetal și mai mult în regnul animal. În stare pură d. se prezintă ca o pulbere albă, amorfă și cu miros caracteristic. La încălzire, d. se descompune, căpătând o culoare brună și miros de pline prăjită, comportare similară cu cea

a amidonului în aceleași condiții. La 225°C, se topesc înnegrindu-se. D. sint substanțe solubile în apă, proprietate care permite aprecierea calității produsului, sorturile superioare având un grad ridicat de solubilitate. D. nu este solubilă în alcool absolut, dar alcoolul de 92° dizolvă la cald cca 25% din d. care după răcire precipită din nou, parțial. Cu soluție de iod în iodură de potasiu dă o colorație roșiatică cu nuanțe diferite în concordanță cu stadiul de hidroliză a amidonului. După colorația cu iodul, d. au fost împărțite în: amilodextrine, eritrodextrine, acrodextrine și maltodextrine. Acidul azotic concentrat transformă la cald d. în acid oxalic, iar amestecul de acid azotic și acid sulfuric duce la formarea derivaților nitrici. Din soluții apoase d. este precipitată ca o pulbere fină albă, cu o soluție de hidroxid de bariu în alcool. Sub acțiunea enzimatică a diastazelor, la 60°C, d. aflate în soluție apoasă sint hidrolizate până la maltoză și glucoză.

Obținerea d. Hidroliza amidonului se realizează prin procedee chimice sau enzimatic.

Procedee chimice. Cuprind tratarea amidonului pulverulent cu acizi sau săruri acide, la temperaturi joase sau ridicate, sau tratarea cu alcalii, de asemenea, la cald sau la rece (aceasta din urmă fiind rar folosită). În procedeul acid, la obținerea d. în soluție, se folosește o suspensie de amidon în apă în concentrație de 35–40%, care se introduce în autoclavă, se adaugă acid clorhidric pentru o concentrație de 0,015–0,02 N și se încălzește la temperatura de 140–160°C, timpul necesar pentru a realiza gradul de hidroliză dorit (15–20 min). Se analizează, determinând procentul de zahăr reducător și substanța uscată a hidrolizatului, care depind de condițiile de lucru, respectiv de tipul de produs dorit. Conținutul autoclavei se neutralizează la pH 4–5 cu carbonat de sodiu. Hidrolizatului neutralizat este purificat prin filtrare și tratare cu cărbune din oase sau cărbune activ vegetal, după care se concentrează la un sirop gros. Siropul conține cca 70–80% s.u. și se utilizează ca un concentrat de d. în diverse scopuri. Procesul tehnologic de fabricare a d. solide prin tratamente termice ale amidonului acidulat cuprinde următoarele faze: acidulare, depozitare, preuscarea, tofieri (prăjire), răcire, umectare și cernere. Amidonul rezultat din instalațiile de uscarea este acidulat cu acid clorhidric sau, mai rar, cu acid azotic. Acesta din urmă, cu o putere de difuziune în granula de amidon mai mare, este folosit, în special, pentru d. de culoare mai închisă. În unele cazuri se folosește amestecul celor 2 acizi. Nu se folosește acidul sulfuric, produsul obținut fiind foarte higroscopic. La acidularea amidonului trebuie avut în vedere ca dozarea cantității totale de acid folosită să se facă în raport cu calitatea amidonului și sortimentul de d. ce urmează să se producă, iar umectarea cu acid să se realizeze cit mai omogen și într-un timp suficient de lung care să permită o difuzie cit mai profundă a acidului în granula de amidon. Pentru aceasta, acidul se adaugă sub formă diluată 1:10–1:15 și în cantitate luată în raport cu pH-ul materiei prime și culoarea finală dorită a d. În general, cantitatea de acid clorhidric 32% este de 1,5–3,0 kg la 100 kg amidon comercial. Instalațiile folosite pentru acidulare pot diferi constructiv, dar ele trebuie să asigure amestecul intim al ingredientelor și evitarea formării aglomeratelor. Deosebit de procedeul de acidulare descris se mai poate face o preacidulare a amidonului, chiar în faza de suspensie înainte de centrifugare, după care diferența de acid până la nivelul necesar se poate adăuga conform procedurii descrise. Acest mod de lucru asigură o mai bună repartiție a acidului pe granulele de amidon. Amidonul acidulat este depozitat în buncăre timp de 24 h, pentru o mai bună difuziune a acidului în masa de amidon. După scurgerea timpului de depozitare se realizează uscarea prealabilă a amidonului acidulat, care are o umiditate de 20–35%. Prin această operație se reduce conținutul în apă al amidonului și se asigură condiții mai bune pentru prăjire. Operația se execută în uscător cu vid sau cu tambur rotativ cu funcționare continuă, la temperatura de cca 55°C. Amidonul acidulat uscat la 5–8% umi-

ditate este supus prăjirii (toferierii), principala fază a procesului de transformare a amidonului în d. Instalația de prăjire (toferiere) este formată din unul sau mai multe cazane de prăjire, grupate în baterii, încălzite cu gaze de ardere (foc direct) sau abur. Încălzirea cu abur este de preferat datorită posibilității de reglare a temperaturii și siguranței în funcționare (securitatea muncii). Faza de prăjire se execută în așa fel, încât se asigură o încălzire treptată până la o temperatură optimă, specifică fiecărui sortiment de d. fabricat. Durata operației este de 3—5 h. D. rezultată din faza de prăjire avind o temperatură de 130...150°C și o umiditate de 2—3% este răcită la 50...60°C pentru oprirea procesului de hidroliză și executarea operațiilor de cernere și ambalare. Răcirea este executată în răcitoare care îndeplinesc și rolul de omogenizatoare. Răcirea durează 2 h și materialul prezintă în final o umiditate de 2—4%. Materialul răcit este umectat prin pulverizare cu abur pentru ridicarea nivelului de umiditate la cca 10%, limita de higroscopicitate a produsului. Prin această operație se îmbunătățesc aspectul exterior și condițiile de protecția muncii la manipularea produsului. Cernerea reprezintă ultima operație din tehnologie și are ca scop eliminarea aglomerărilor și arsurilor. Operația se execută cu separatoare centrifugale și alte plane. D. se ambalează în saci de hirtie sau iută și se depozitează în magazii uscate și bine aerisite. Tehnologia descrisă se poate desfășura pe șarje sau în proces continuu. Întreg ciclul de fabricație a d. în flux continuu este de 36 h.

O variantă a tehnologiei descrise o constituie procedeul pe bază de alaun de potasiu, în care umectarea amidonului de cartofi se face cu alaun de potasiu în loc de acid. Amidonul, încă din faza de suspensie în apă cu o concentrație de 18—20%Bé la pH 5,0, este tratat în bazine prevăzute cu amestecător cu o soluție de 12—14% alaun de potasiu la temperatura de 55°C. Se folosește 20—25 kg alaun/t de amidon comercial cu 20% apă. Se separă amidonul din suspensie, se usucă și se prelucrează ca în procedeul cu amidon acidulat, cu deosebirea că nu se mai adaugă acid la faza de prăjire. Temperatura de prăjire este de 150...160°C și operația durează 5—7 h. Procedeul pe bază de alaun prezintă unele avantaje față de procedeul cu acidulare, și anume: randament mai bun, calitate (viscozitate, putere de încliere) mai bună, condiții de protecția muncii îmbunătățite, ca urmare a lipsei degajărilor acide în faza de prăjire.

Procedee enzimatice. Sub acțiunea amilazelor, amidonul suferă o degradare hidrolitică. Acțiunea hidrolitică a amilazelor se recunoaște prin două semne exterioare: amidonul se „lichefiază” (adică devine solubil în apă) și se transformă parțial în maltoză, care se recunoaște prin gustul ei dulce. Frația reziduală netransformată în maltoză este de cca 40%; ea se numește dextrină limită. După acțiunea specifică asupra amidonului, există două tipuri de amilaze:

— α -amilaza hidrolizează legătura 1,4- α -glicozidică în orice loc din lanțul polizaharidului (endo-enzimă) ocolind însă punctele de ramificare. Într-un prim stadiu se hidrolizează 10—17% din totalul legăturilor α -glicozidice din macromoleculă și se formează d. cu gradul de polimerizare 6—10 (α -d.). Stadiul acesta se recunoaște prin scăderea bruscă a viscozității și a puterii de colorare cu iod (acțiunea de dextrinizare) a enzimei. Dacă acțiunea α -amilazelor se prelungește, urmează o hidroliză lentă a d. cu formarea de maltoză, izo-maltoză și maltotrioză (acțiune de zaharifcare a enzimei). Cele două componente ale amidonului, amidon și amilopectina, se hidrolizează diferit. Amiloza se transformă aproape numai în maltoză și glucoză, iar din amilopectină rămân și d. ramificate formate din 5—8 resturi de glucoză (β -d.);

— β -amilaza hidrolizează legăturile 1,4- α -glicozidice începând de la marginea nereducătoare (exo-enzime). Amilozele cu grad mare de polimerizare nu sînt hidrolizate decît 70%, rămînînd d. cu legături 1,3- α -glicozidice. Amilopectina este hidrolizată de β -amilază, similar amilazel, rămînînd însă cca 45% β -d. cu masă moleculară mare.

Folosind preparate amilolitice cu acțiune limitată, predominant de tip endo, se pot obține degradări ale amidonului pînă la faza de d. fără a rezulta produși de hidroliză mai avansată. Față de procedeul clasic acid, procedeul enzimatic s-a extins în ultimul timp, ca urmare a avantajelor pe care le prezintă: nu necesită instalații complexe antiacide, se pretează lucrului în flux continuu și automatizării; se obțin produse de calitate superioară și în condiții de lucru mai bune. Tehnologia constă în dextrinizarea în flux continuu cu α -amilaza de origine bacteriană într-un dispozitiv injector, după care soluția de d. se usucă prin atomizare. Nivelul de degradare a amidonului depinde de concentrația enzimelor, de temperatură, de calitatea substratului și a timpului de reacție. Utilizîndu-se preparate enzimatice termostabile cu acțiune selectivă, se pot obține în flux continuu cu timpi de reacție reduși, soluții omogene de d. de diferite viscozități și cu conținut mic de zaharuri reducătoare. În procedeul *Escher Wiss* are loc hidroliza enzimatică continuă la 80...100°C a amidonului aflat în suspensie, de concentrație ridicată (35% s.u.). Reacția este oprită la atingerea gradului de hidroliză necesar, determinat viscozimetric, prin încălzirea masei de reacție 3—5 min, la 120°C. Există unele variante ale acestui procedeu, în ceea ce privește modul de folosire a enzimelor în proces. În cazul maltodextrinelor, produs dietetic larg utilizat și avind un echivalent dextroză de 10—20%, realizat prin dextrinizare cu α -amilază bacteriană a amidonului din cereale sau cartofi, reacția enzimatică poate avea loc într-un singur stadiu sau în două stadii. Firma Novo Industri A/S produce maltodextrine după ambele procedee. În primul caz se folosește enzima *Thermamyl 60 L* pentru dextrinizarea unei suspensii de amidon cu concentrație de 30—40% s.u. la pH 6,0—6,5, cu încălzire inițială la 105°C, într-un injector, după care reacția are loc într-un tanc, 60—120 min, la 95°C. În procedeul cu două stadii se folosește enzima *BAN 120 L* care necesită calciu ca stabilizator (100—150 ppm). Se adaugă o primă cantitate din enzimă la suspensia de amidon, cînd are loc lichefierea la temperatura de 85...90°C. Se inactivează enzima, tratînd termic amestecul de reacție, la 140°C, 5 min, după care se adaugă restul de enzimă și se continuă dextrinizarea la 85°C, 30—60 min. În ambele procedee soluțiile de d. sînt purificate cu cărbune și apoi uscate prin atomizare.

— D. lui *Schardinger* sînt d. formate sub acțiunea enzimatică a microorganismului *Bacillus macerans* asupra amidonului. D. formate se caracterizează prin existența unor legături glicozidice între marginea reducătoare și hidroxilul din poziția 4 a marginii nereducătoare luînd astfel naștere trei d. ciclice α , β și γ , cu inele compuse din șase, șapte, respectiv, opt resturi de glucoză. Neavînd margini nereducătoare, d. ciclice nu sînt atacate de β -amilaza.

D. sînt comercializate sub formă de soluții concentrate cu s.u. 80% și DE 30—35, sau ca produs solid în industria alimentară pentru consistența (viscozitatea) pe care o dau diversele preparate (băuturi, siropuri medicinale), în industriile tutunului și textilă, la fabricarea săpunurilor, a diverselor paste și a adezivilor etc. *Maltodextrina* se folosește ca ingredient la fabricarea produselor dietetice și pentru copii, fiind o formă de amidon ușor asimilabilă.

Bibl.: Zarnea, G., Mencinicopschi, Gh., Brogarea, Șt., *Bioingineria preparatelor enzimatice microbiene*, Ed. Tehnică, București, 1965; Hăclădur, O., Nicolau, A., *Fabricarea amidonului, glucozei și dextrinei*, Ed. Tehnică, București, 1966; Nențescu, C. D., *Tratat elementar de chimie organică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1968.

DEXTROGIR, termen folosit pentru a indica rotația luminii în sensul acelor de ceasornic de către o substanță optic activă. Prescurtări: d- sau (+)–.

V. și *Activitate optică*

DENTROZĂ, denumire folosită pentru D(+)-glucoză (v. Glucoză).

DEZACTIVARE, fenomen de reducere a vitezei unui proces chimic și, la limită, de oprire a acestuia. În cazul reacțiilor chimice omogene radicalice sau ionice, d. are loc datorită stocării particulelor active prin procese de perete, disproporționări, ciocniri bimoleculare sau cu substanțe inhibitoare care conduc la molecule stabile. Reducerea vitezei reacțiilor catalitice este în primul rând o consecință a d. catalizatorilor (v. și *Catalizatori*). D. catalizatorilor este un proces complex, cu multiple cauze și adesea poate fi explicată numai prin luarea în considerare a mecanismului de acțiune a catalizatorilor și a cineticii reacției considerate. Deoarece majoritatea proceselor chimice industriale sînt catalitice, d. catalizatorilor are consecințe tehnice și economice importante, motiv pentru care cunoașterea mecanismelor proceselor de d. ale catalizatorilor și, ca urmare, realizarea de catalizatori cu activitate constantă timp îndelungat, înlăturarea cauzelor care conduc la d. și regenerarea catalizatorilor dezactivați constituie preocupări de bază pe parcursul elaborării catalizatorilor industriali. Prin d. catalizatorilor se înțelege scăderea și, la limită, dispariția activității catalitice. Conform teoriei centrilor activi în cataliză (v. și *Cataliză*), d. catalizatorilor este o consecință a reducerii și, la limită, a îndepărtării centrilor catalitici activi. D. catalizatorilor este permanentă, cînd activitatea lor nu poate fi restabilită, și reversibilă, cînd prin tratamente fizice sau chimice activitatea poate fi readusă la valoarea inițială (v. *Regenerarea catalizatorilor*). De cele mai multe ori restabilirea activității catalitice este parțială și după cîteva cicluri de reacție-regenerare catalizatorul trebuie înlocuit. Practic, din considerente economice, se admite un compromis între durata de exploatare a catalizatorilor și performanțele lor în procesele catalizate. D. catalizatorilor poate fi o consecință a deteriorării lor mecanice, dar fenomenul propriu-zis are loc prin procese fizice, prin reacții chimice și prin reacții în fază solidă.

D. datorită deteriorării mecanice a catalizatorilor apare mai des în reactoarele în strat fix și este o consecință a exploatării lor necorespunzătoare, cum sînt variațiile bruște de presiune și temperatură, dar și ca urmare a rezistenței mecanice necorespunzătoare. Sfărîmarea mecanică a catalizatorului determină înfundări ale reactorului, creșterea presiunii în sistem și formarea de căi preferențiale de curgere, fenomene care conduc la o aparentă d. Cînd substanța catalitic activă este depusă într-un film subțire, pe suprafața catalizatorului, eroziunile mecanice conduc la d. lui efectivă, prin îndepărtarea componentei active. Acest mecanism de d. este ușor de pus în evidență, prin simpla examinare a catalizatorului sau prin analiza sa chimică.

D. prin procese fizice. Multe procese fizice, cum sînt sinterizarea, pierderile prin evaporare a unor componente active din catalizator, acoperirea centrilor activi și înfundarea porilor prin depuneri de substanțe solide sînt cauze principale sau concură la d. catalizatorului. Un caz frecvent întîlnit în practică este d. prin cocsare. Cocsarea (v. și *Cocsare*) este un proces chimic, însă nu această componentă a procesului determină d., ci depunerea cocsului pe suprafața catalizatorului. Din acest motiv aspectul chimic al formării cocsului, care diferă de la un catalizator la altul sau de la un proces la altul, nu este necesar să fie luat în considerare la analiza cantitativă a d. prin depunere de cocs. În ecuațiile empirice care descriu variația activității catalitice este corect să se ia ca variabilă cauza adevărată a d., care este cantitatea de cocs formată, și nu timpul. Trebuie, de asemenea, de luat în considerare faptul că procesul de cocsare a catalizatorului poate fi el însuși influențat de d., datorită depunerii de cocs.

Pentru descrierea funcției de d. φ_c , cînd d. are loc ca urmare a acoperirii centrilor activi, se utilizează ecuația:

$$\varphi_c = \left(\frac{C_t - C_1}{C_t} \right)^{n_c}$$

în care $0 \leq \varphi_c \leq 1$, C_t este concentrația totală a centrilor activi, C_1 este concentrația centrilor activi acoperiți de cocs, iar n_c —numărul de centri activi implicați în proces. Relația între viteza de formare a cocsului r_c , și viteza acoperirii centrilor activi, r_s , este dată de ecuația:

$$r_s^0 \cdot \varphi_c = \frac{r_c^0}{C_t M_c} \varphi_c$$

în care M_c este masa moleculară a cocsului, iar φ_c funcția de d. a cocsării. În general, pentru funcția de d. φ_c au fost utilizate relații empirice. Recent a fost propusă corelarea lui φ_c cu conținutul de cocs depus pe catalizator (Froment, 1976). Relații matematice mai complicate apar cînd cocsarea are loc în pori, pe care îi blochează, sau în rețeaua de pori, deci în granula de catalizator. Pentru reacția de hidrogenare selectivă a acetilenei, experimental s-a găsit un profil de cocs în granula de catalizator, cu două maxime (fig. 1).

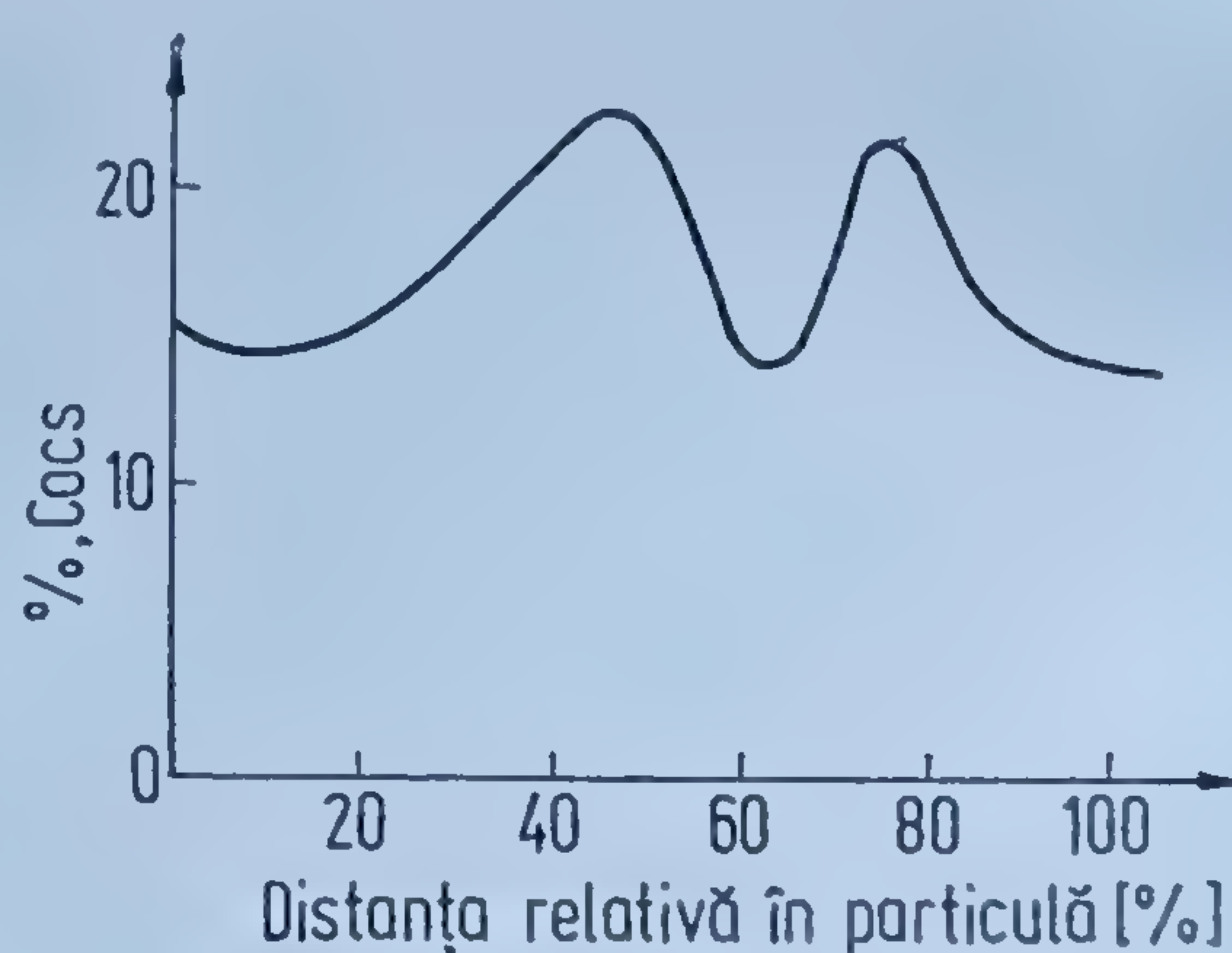


Fig. 1. Profilul cocsului într-un catalizator pentru hidrogenarea acetilenei.

Într-un reactor catalitic, cantitatea de cocs depusă pe catalizator depinde, de asemenea, de secțiunea transversală și longitudinală considerată și funcția globală de d. este de forma:

$$S(x, t) = \exp \left(- \int_0^t r_s^0 dt \right)$$

Într-un reactor tubular profilul curbelor de cocsare în funcție de distanța axială este descendent, cînd reacția de cocsare are loc în paralel cu reacția principală, și este ascendent, plecînd de la zero, cînd procesul de cocsare este consecutiv reacției principale. Implicațiile existenței unui profil de cocs în reactor sînt importante atât la analiza cinetică a procesului, cit și la modelarea comportării reactorului catalitic.

D. prin reacții chimice. D. catalizatorilor ca urmare a unei reacții chimice între componentele active ale catalizatorului și compușii chimici, existenți în mediul de reacție, se mai numește și otrăvire, iar compușii care determină d. se numesc otrăvuri. Mecanismul de d. prin reacții chimice depinde de tipul de catalizator și de proprietățile chimice ale otrăvii.

În cazul catalizatorilor care acționează prin mecanism acido-bazic, cum sînt catalizatorii zeolitici și rășinile schimbătoare de ioni, fenomenul de otrăvire este ușor de înțeles și este datorat neutralizării centrilor acizi catalitici activi, de aceea substanțele cu caracter bazic constituie otrăvurile acestor catalizatori. În general, cum rezultă și din fig. 2,

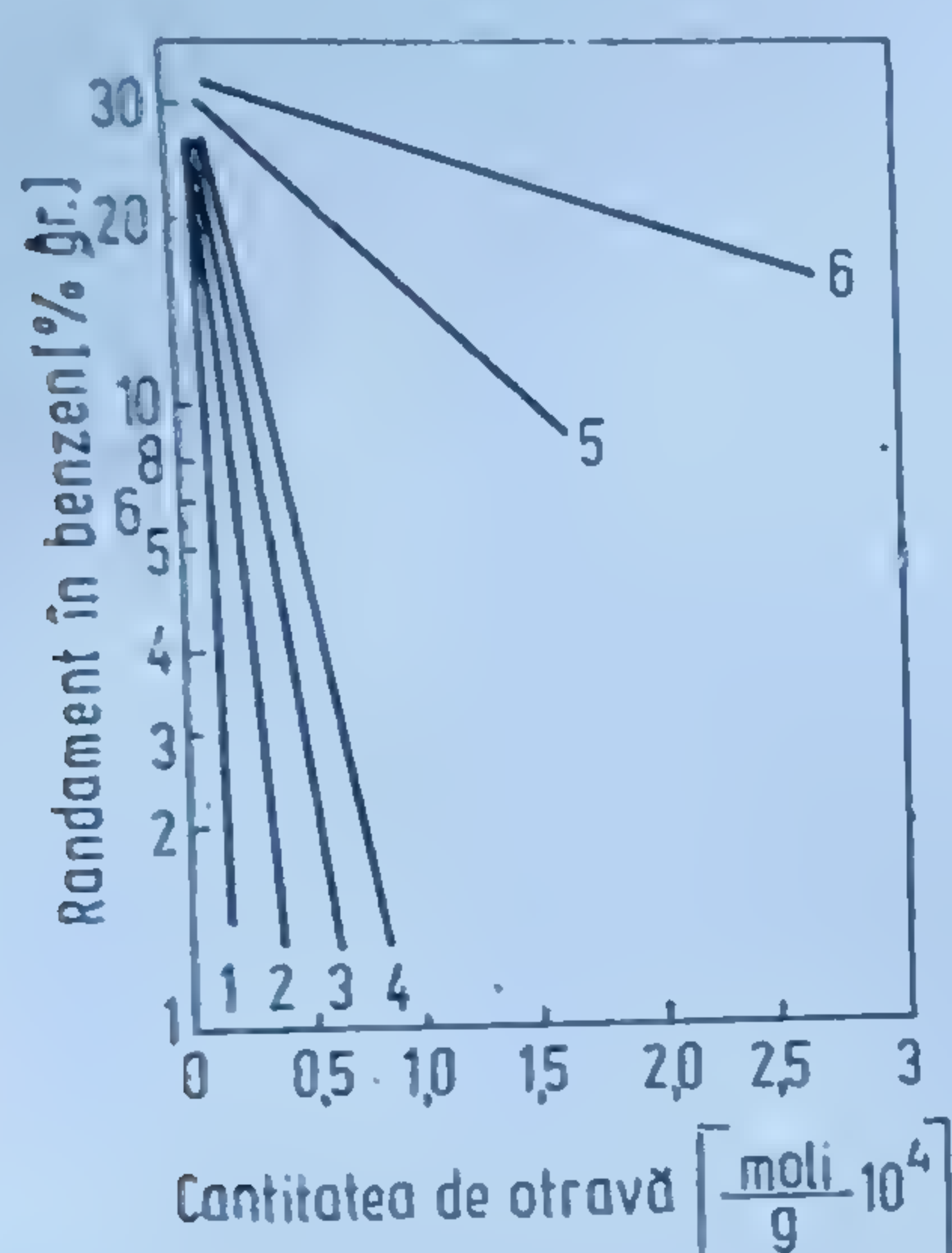


Fig. 2. Deactivarea catalizatorului zeolitic cu baze organice în reacția de dezalchilare a cumenului:

1 — chinaldină; 2 — chinolină; 3 — pirol; 4 — piperidină; 5 — decilamină; 6 — anilină.

d. catalizatorului este proporțională cu cantitatea de bază și variază, de asemenea, cu bazicitatea otrăvii. Numeroase cauze, ca factorii sterici, forțele Van der Waals sau descompunerea otrăvii în cursul reacției fac ca între bazicitate și gradul de d. să nu existe întotdeauna paralelism. În cazul catalizei pe metale și semiconductori mecanismul d. prin reacții chimice este deosebit de complex și în multe cazuri neelucidat. În general, se poate afirma că otrăvirea catalizatorului este o problemă cu două componente, natura interacțiunii otrăvirii cu suprafața catalitică și efectele acestor interacțiuni asupra reacțiilor pe care catalizatorul urmează să le activeze. Aceasta complică mult studiile de otrăvire a catalizatorilor care trebuie să însumeze complexitatea celor două etape menționate. Pentru ușurarea tratării teoretice a problemei d. chimice se preferă o clasificare în funcție de gradul de complexitate a procesului care poate implica catalizatori monofuncționali cu centri activi identici, catalizatori monofuncționali cu centri activi neuniformi cu curbe de distribuție caracteristice, catalizatori multifuncționali și catalizatori în care suportul introduce fenomene specifice, care nu apar pe catalizatorii nesuportați.

D. chimică a catalizatorilor monofuncționali cu centri activi uniformi este o concepție ideală, deoarece chiar monocristalele substanțelor pure pot prezenta o semnificativă complexitate a centrilor catalitici activi. Plecând de la acest concept de catalizator idealizat se disting trei tipuri de otrăvire: adsorbția otrăvii pe centrii catalitici activi, reconstrucția ale suprafeței catalizatorului induse de otrăvă și formarea de compuși chimici între moleculele otrăvii și componentele active ale catalizatorului. Dintre numeroasele căi după care adsorbția otrăvii poate afecta activitatea catalitică, cea mai frecvent întâlnită este adsorbția competitivă cu speciile reactante, care la rîndul ei poate fi reversibilă, cînd catalizatorul poate fi regenerat, și ireversibilă. Un exemplu des întâlnit în practică din acest tip de d. este otrăvirea catalizatorilor pe bază de

metale tranziționale cu compuși de sulf. Datorită unor interacțiuni complexe între atomii de sulf adiacenți adsorbiți, izotermele de adsorbție, de cele mai multe ori, nu sînt de tip Langmuir. Chiar dacă toți centri activi sînt considerați a fi echivalenți din punct de vedere energetic și geometric, relația între viteza de reacție și fracția de suprafață otrăvită este complicată. De exemplu, în cazul oxidării în aer a monoxidului de carbon pe fața Pt(110) în prezența hidrogenului sulfurat, viteza reacției poate fi exprimată cu relația

$$r_{CO} = (1 - k[S_{ad}])^2$$

Cum rezultă din fig. 3, o complexitate încă mai mare a fost evidențiată în cazul oxidării oxidului de carbon și oxidului

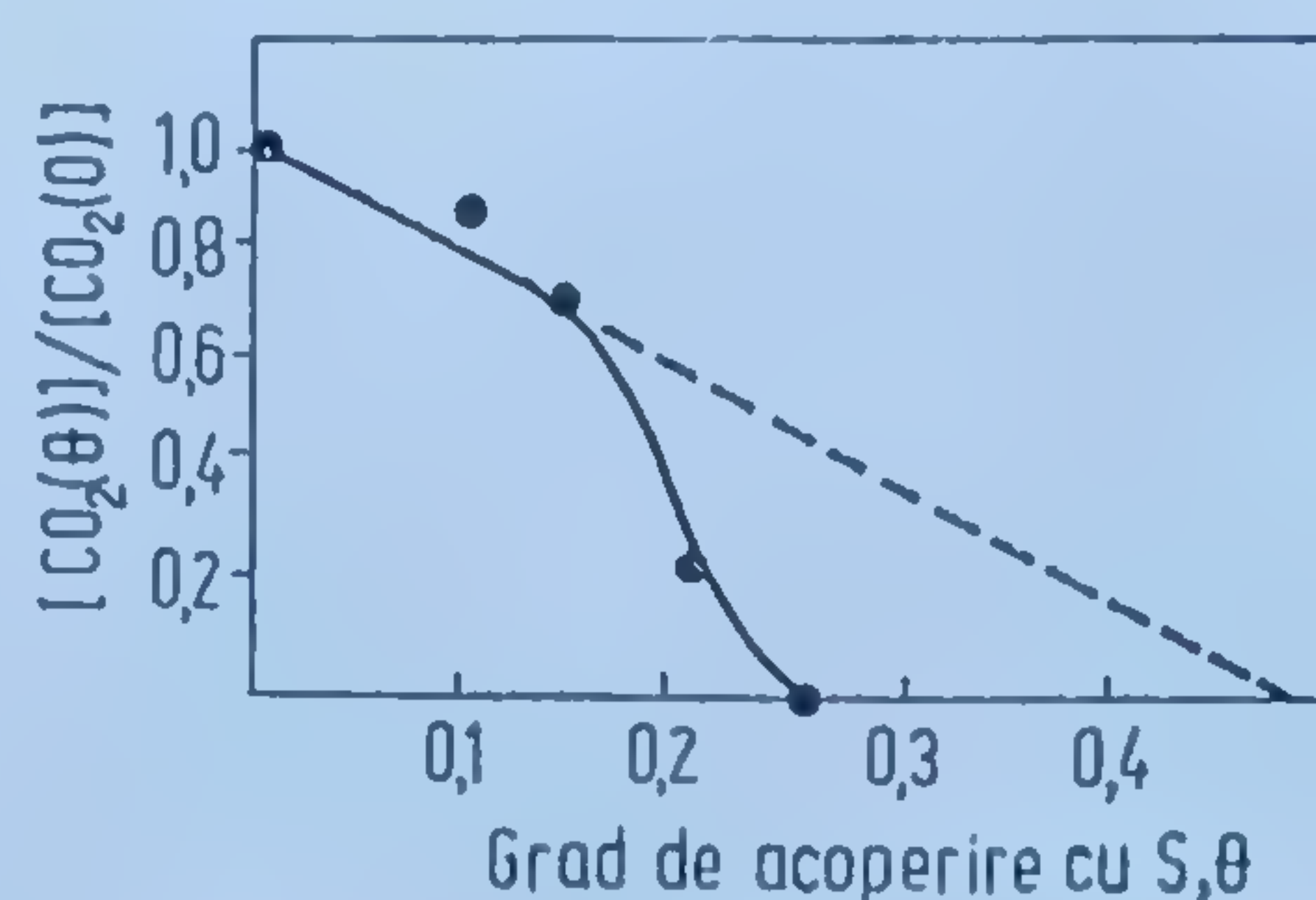


Fig. 3. Viteza de oxidare a CO + NO pe Pt (100) în funcție de gradul de acoperire cu S.

de azot pe fața Pt(100) în prezența compușilor cu sulf. Otrăvurile pot determina creșteri ale activității catalizatorului, de exemplu prezența Pb promovează reacția de oxidare a CO cu NO pe oxid de cupru, dar inhibă oxidarea etenei. Un alt exemplu de importanță practică deosebită îl reprezintă creșterea activității catalizatorului de cracare catalitică pentru unele reacții nedorite, ca formarea hidrogenului și depunerea coesului ca urmare a otrăvirii cu metale prezente în materia primă (Ni, V, Fe). Acest efect poate fi inhibat prin modificarea catalizatorului de cracare cu Sb, care, la rîndul său, prin aliere cu Ni, Ti alterează acestuia activitatea catalitică în reacțiile amintite. Adesea, otrăvurile adsorbite pot să se dizolve în masa catalizatorului și să influențeze în continuare efectul de otrăvă a părții adsorbite pe suprafață. În acest fel acționează Pb asupra catalizatorilor de Pd, nu însă și asupra celor de Pt pe care rămîne adsorbit la suprafață. În mod similar acționează sulful asupra catalizatorilor de Pt, Pd și Ni, dar nu și asupra catalizatorilor de Ru. Otrava poate forma, de asemenea, aliaje inactive cu catalizatorul sau să se dizolve în volumul catalizatorului cu formare de faze catalitice inactive. Un exemplu de autootrăvire după acest mecanism îl constituie dizolvarea hidrogenului în volumul catalizatorului de Ni—Cu unde formează faza β-Ni—Cu—H, catalitică inactivă în reacția de hidrogenare a etenei sau transformarea *para-orto* a hidrogenului. Reconstrucția suprafeței catalizatorului indusă chimic de otrăvă contribuie adesea în mod semnificativ la d. catalizatorului. Acest mecanism de otrăvire a fost pus în evidență în numeroase reacții efectuate pe monocristale de metale. În aceste procese, impuritatea cauzează o recrystalizare a suprafeței pe care se formează fețe cu energie liberă mai mică și cu activitate catalitică redusă. Formarea de oxizi pe suprafață poate, de asemenea, conduce la d. catalizatorilor. În practică, acest mod de otrăvire se întâlnește frecvent și în unele cazuri este utilizată pentru protejarea catalizatorilor față de acțiunea oxigenului din aer (v. *Pasivare*) sau pentru mărirea selectivității lor. Formarea de compuși chimici între catalizator și otrăvă sau un precursor al otrăvii este una din cele mai frecvente căi de d. chimică a catalizatorilor.

Catalizatori monofuncționali cu centri activi neechivalenți. Dacă tăria centrilor catalitici activi este neuniform distribuită pe suprafața catalizatorului, evident apar situații în care otrăvirile acționează numai cu centri activi de un anumit tip. Când reacția are loc cu centri cei mai activi avem de-a face cu otrăvire selectivă, când reacția are loc cu centrii cei mai puțin activi d. este antiselectivă, în timp ce reacția otrăvii cu toți centrii activi conduce la o d. neselectivă. În cazul reacțiilor chimice complexe, în care au loc simultan procese diferite pe diferitele tipuri de centri activi, otrăvirea selectivă

funcție de gradul de acoperire a catalizatorului cu otravă sînt foarte diferite. În fig. 5 se prezintă aceste curbe pentru reacțiile de hidrogenare și de izomerizare ale 1-butenii pe catalizator de Pt otrăvit cu Hg. Alura diferită a curbelor de otrăvire în cele două cazuri se explică prin două modele diferite de proces. Astfel, hidrogenarea are loc direct pe metal, în timp ce izomerizarea implică migrarea 1-butenii adsorbite de metal către suportul de silice, unde are loc izomerizarea. De altfel, rolul suportului catalitic în procesele de otrăvire este adesea important, deoarece poate adsorbi otrava sau

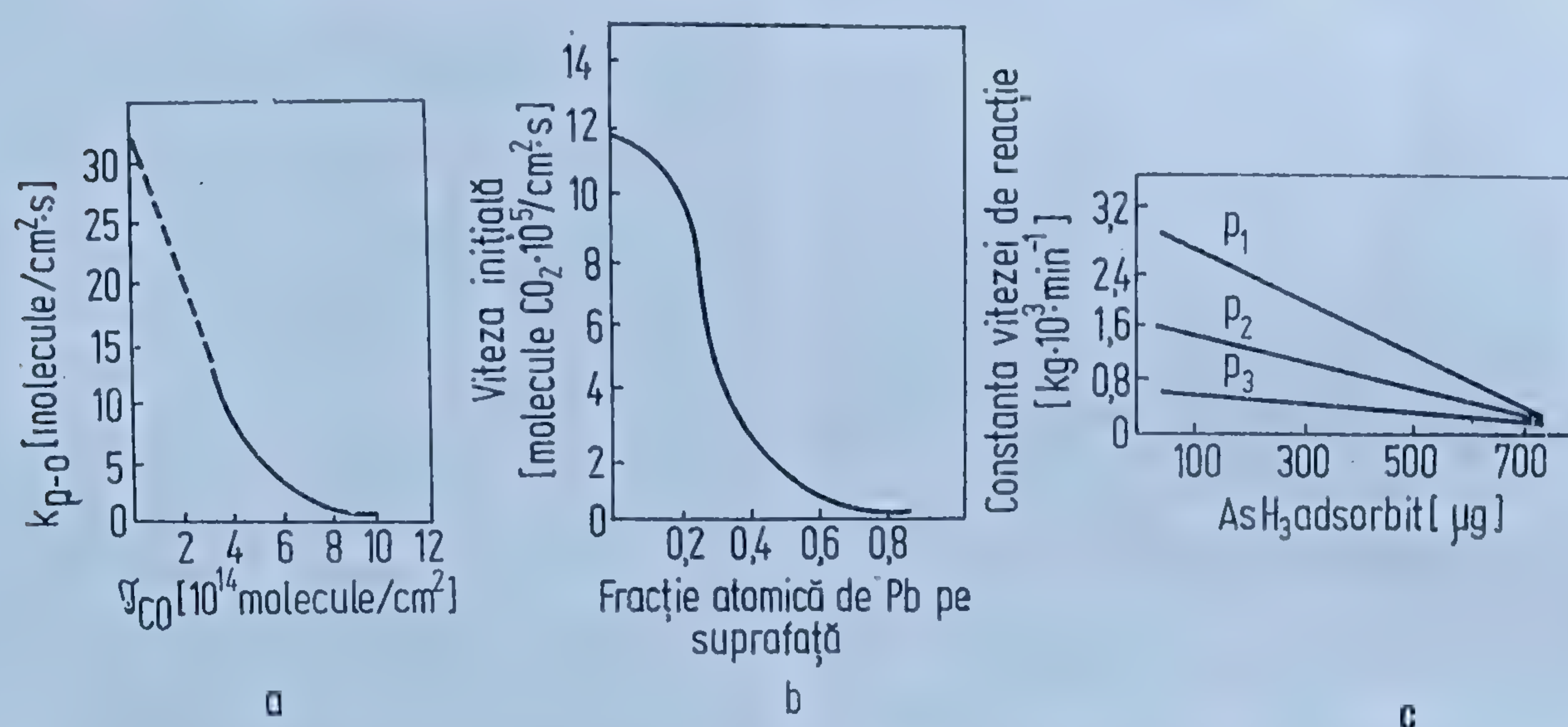


Fig. 4. Curba de otrăvire pentru catalizatori monofuncționali cu centri activi neechivalenți: a — otrăvire selectivă; b — otrăvire antiselectivă; c — otrăvire neselectivă.

poate modifica selectivitatea sistemului de reacție în ansamblu. Mecanismul otrăvirii selective se regăsește în numeroase procese chimice, cum este conversia *para*-H₂ pe folii de Pt în prezența CO, ca otravă pentru catalizator. Un exemplu interesant de otrăvire antiselectivă îl constituie oxidarea CO pe catalizatori de Pt otrăviți cu Pb. Hidrogenarea ciclopropanului pe catalizator de Pt otrăvit cu hidrogen arseniat este un exemplu de d. neselectivă. Forma curbelor activitate — grad de otrăvire pentru cele 3 tipuri de mecanisme de d. descrise sînt prezentate în fig. 4. Se observă că otrăvirea neselectivă conduce la dependențe liniare, în timp ce această dependență este mai complicată la otrăvirea selectivă și antiselectivă. Analiza cinetică a otrăvirii catalizatorilor monofuncționali cu centri activi neechivalenți este dificilă. Avantaje prezintă ecuațiile cu expresii de viteză separabile, de forma:

$$r_A = (T, c, t) = r_1(T) r_2(c) r_3(a, t)$$

în care $r_3(a, t)$ este o funcție de suprafața specifică a , rămasă neotrăvită. Recent (Butt, 1978) s-a dovedit însă că suprafețele neideale nu pot fi descrise corect nici cu acest model, chiar dacă distribuția tăriei centrilor activi este cunoscută.

Catalizatori multifuncționali. Catalizatorii multifuncționali conțin părți cu compoziție chimică diferită, fiecare din acestea putînd avea curbe proprii de distribuție a tăriei centrilor activi. Analiza cantitativă a d. chimice a catalizatorilor multifuncționali este din acest motiv foarte complicată. În principiu, și în aceste cazuri otrăvirea poate fi selectivă și neselectivă. Exemple de otrăvire a catalizatorilor multifuncționali apar în cazul catalizatorilor metalici, depuși pe alumina activă, utilizați în reacțiile de transformare ale hidrocarburilor. Alurile curbelor care descriu activitatea ca

chiar reacționa cu ea și implicit are loc o modificare a activității catalizatorului. D. catalizatorilor prin reacții chimice este dependentă, ca și activitatea, de fenomenele de difuzie

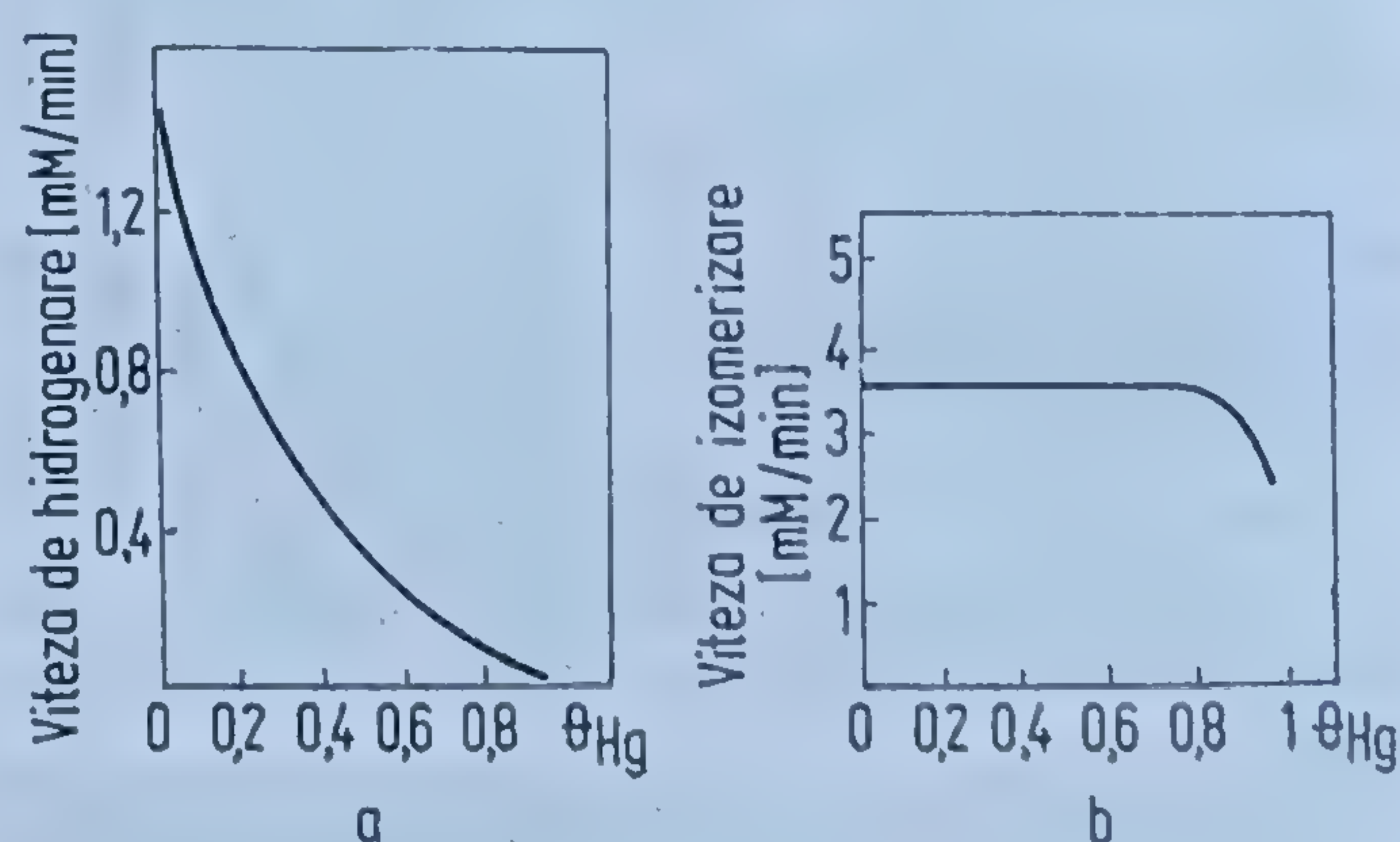


Fig. 5. Curbele activitate — grad de otrăvire pe catalizator de Pt otrăvit cu Hg:

a — hidrogenarea 1-butenii; b — izomerizarea 1-butenii.

ale reactanților în pori și în granula de catalizator, tratarea matematică a procesului fiind similară.

D. prin reacții în fază solidă. Catalizatorii fiind, în general, substanțe solide, reacțiile în fază solidă care pot apărea pe parcursul exploatării lor joacă un rol important în procesul

de d. Modificările care pot apărea prin acest mecanism sînt sintetizate în tabelul 1.

Tabelul 1

Clasificarea fenomenelor de dezaactivare datorită reacțiilor în stare solidă

Fără schimbări în compoziția globală a catalizatorului	Tranziții de fază Segregarea fazelor Reacții între fazele solide
Schimbarea compoziției catalizatorului	Reducerea, oxidarea, formarea carburilor Pierderi ale componenților catalizatorului Formarea de compuși prin reacții cu impuritățile depuse pe catalizator
Procese complexe	Apariția simultană de reacții chimice în stare solidă și modificări de structură Apariția simultană a două sau mai multe reacții în stare solidă

D. prin reacții în fază solidă apare ca urmare a faptului că aproape toți catalizatorii sînt metastabili în condițiile reacțiilor pe care le catalizează. Această instabilitate derivă din suprafața lor specifică mare, care implică energii superficiale mari, și din contactul între catalizator și suport, ambele componente avînd defecte de rețea în structură. Prezența ionilor străini în compoziția catalizatorilor este una din cauzele principale ale d. prin reacții în fază solidă, în principal schimbările de fază și sinterizarea. Cunoașterea mecanismelor de d. ale catalizatorilor este importantă deoarece permite evitarea sau micșorarea vitezei proceselor care determină reducerea activității lor catalitice. În cazul otrăvirii prin reacții chimice, purificarea prealabilă înaintată a reactanților prelungește apreciabil durata lor de funcționare la parametrii optimi de proces. De asemenea, puritatea avansată a materiilor prime utilizate la prepararea catalizatorului și, în mod deosebit, a suportului conduce la catalizatori stabili, care au viteze mici de d. în timp.

Bibl.: Ioffe, I. I., Pismen, L. M., *Cataliza eterogenă*, trad. din l. rusă, Ed. Tehnică, București, 1967; Delmon, B., Froment, G. F., *Catalyst Deactivation*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1980.

DEZAGREGARE, operație de transformare a unui material sau combinație chimică greu solubilă în dizolvanți obișnuiți, în una sau mai multe substanțe solubile, cu ajutorul unor reactivi specifici. D. se efectuează pe cale umedă sau pe cale uscată.

D. pe cale umedă se aplică, în general, metalelor și aliajelor lor, care se dizolvă relativ ușor în acizi. Metalele obișnuite, care în seria tensiunilor se găsesc înaintea hidrogenului (Mg, Al, Zn, Cr, Fe etc.), se dizolvă în acizi neoxidanți, cum sînt: acidul clorhidric, sulfuric diluat și percloric diluat. De exemplu:



Metalele situate după hidrogen se dizolvă în acizi oxidanți, ca: acidul azotic, percloric concentrat și fierbinte, sulfuric concentrat și fierbinte, ori în amestecuri de acizi și săruri care generează clor sau brom. De exemplu:



Acidul clorhidric este preferat deoarece în majoritatea cazurilor formează cloruri ușor solubile în apă, nu dă reacții secundare, iar în exces se poate îndepărta ușor prin evaporare. Frecvent se folosește acid clorhidric de concentrație 24–25 % (d 1,125) spre a evita formarea clorurilor greu solubile, cum este cazul celui de 39 % (d 1,200). Tot în acid clorhidric se dizolvă ușor carbonații naturali, unii oxizi metalici care n-au fost calcinați la temperaturi prea înalte, topiturile alcaline ș.a. De exemplu:



Acidul azotic, pe lângă acțiunea dizolvanță de transformare a elementelor în azotați, este și puternic oxidant, uneori dăunînd bunului mers al analizei. Se utilizează în concentrație de 30 % (d 1,18–1,19) sau de 68 % (d 1,41–1,42), iar după îndepărtarea excesului se adaugă HCl pentru transformarea azotaților în cloruri. Pe această cale se dizolvă aliajele binare și ternare de cupru cu argint, magneziu, aluminiu, nichel etc., alama, bronzul ș.a. Acidul percloric concentrat de 70–72 % (d 1,67–1,70) se întrebuințează la d. silicaților, minereurilor de crom, a ferocromului, a ferowolframului etc. Acidul sulfuric concentrat de 98–99 % (d 1,84) se întrebuințează la d. minereurilor conținînd sulfuri, arseniuri, cianuri complexe, fluoruri greu solubile sau fluorosilicați. Metalele trec sub formă de sulfați solubili, iar acidul silicic se insolubilizează. De exemplu:



Amestecul de acizi fluorhidric și sulfuric concentrat se utilizează la dozarea metalelor alcaline din silicați. Astfel de d. se efectuează în creuzete de platină. Apa regală, un amestec de trei părți HCl (d 1,19) și o parte HNO₃ (d 1,40), care se bazează pe degajarea clorului în stare născîndă (v. *Apă regală*), se utilizează la d. metalelor nobile (Au, Pt):



În unele cazuri, pentru accelerarea d. se adaugă la acidul utilizat sau la amestecul de acizi și unele săruri solide oxidante, cum sînt: KNO₃, KClO₃, (NH₄)₂S₂O₈. De asemenea, se folosesc și procedee de d. cu acizi sub presiune de cîteva atmosfere, într-o bombă specială, confecționată din oțel inox V₄A superior. Sulfurile și arseniurile metalice se d. pe cale umedă cu ajutorul bromului elementar, cînd se formează bromuri:



Unele minerale, cum este ilmenita, se d. în curent de clor. În acest caz, clorurile greu volatile rămîn în vasul de reacție, iar cele ușor volatile sînt antrenate de curent și captate într-un vas cu acid clorhidric diluat. Metalele cu caracter amfoter, cum sînt aluminiul și zincul, se d. bine și în hidroxizi alcalini:



D. pe cale uscată se aplică în cazurile cînd prin tratare cu acizi nu se obține o d. suficientă a materialului de analizat. Operația constă din tratarea acestuia, prin pulverizare, cu un amestec fondant la o temperatură ridicată pînă la topire. Alegerea fondanților, precum și a materialului din care este confecționat creuzetul (Pt, Ni, Ag, oțel, porțelan), se face în funcție de compoziția chimică a materialului de d., respectiv a fondanților. După natura fondantului se deosebesc următoarele tipuri de d. mai importante:

— d. *alcalină propriu-zisă* cu carbonat de sodiu anhidru, carbonat de potasiu, hidroxid de potasiu, hidroxid de sodiu, borax. Cînd în probă sînt anioni mai puțin bazei decît CO₃²⁻,

se d. cu carbonați alcalini. De exemplu, următoarele reacții au loc în creuzet de Pt sau Ni, la 1000...1100°C:



Hidroxidul de sodiu sau de potasiu se recomandă pentru d. carborundului (CSi), a unor silicați, a minereurilor de staniu, a bauxitei, a wolframaților, titanaților, beriliului, cromitului de fier, rutil, niobit, tantalit etc. De exemplu:

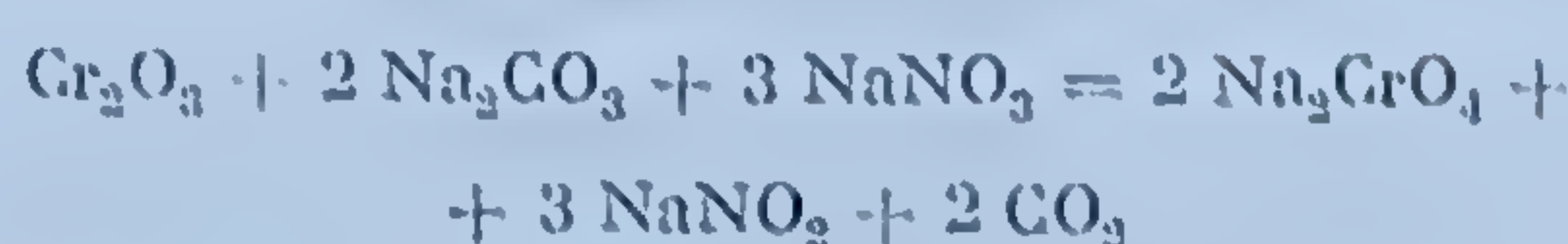


Reacția are loc în creuzet de argint sau nichel, la 500°C. Silicații, oxizii de zirconiu, titan sau aluminiu se d. cu un amestec de Na_2CO_3 și borax (2 : 1) sau (3 : 1), la 900...1000°C. Pentru dozarea metalelor alcaline din silicați, aceștia se d. cu un amestec de CaCO_3 și NH_4Cl în creuzet de Pt, la 900°C.

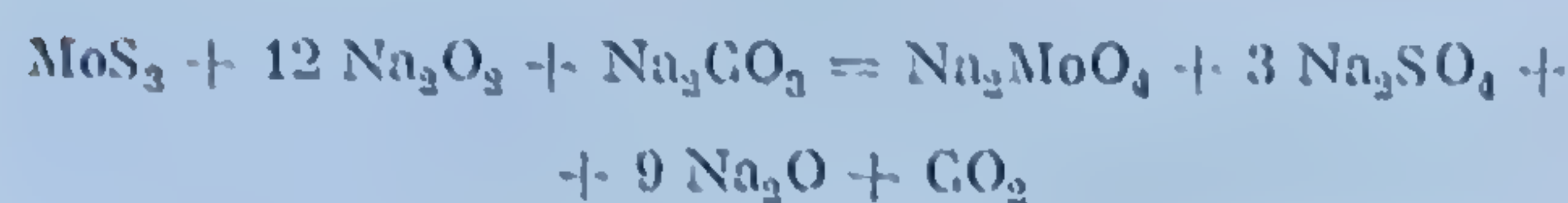
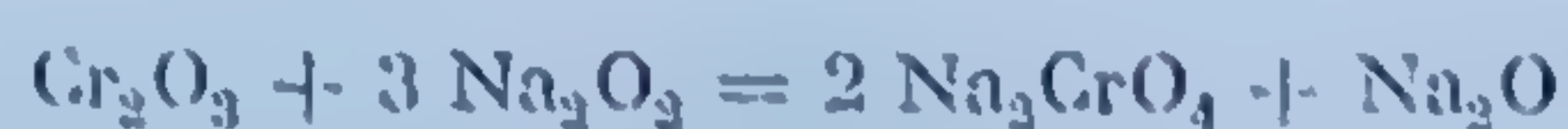
— d. acidă cu piro-sulfat alcalin se folosește în cazul aluminaților, spinelilor, trioxidului de dicrom, dioxidului de titan etc. Practic se lucrează cu KHSO_4 , care, la temperatură ridicată, trece în $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



— d. alcalină oxidantă folosește amestecuri de carbonat de sodiu cu azotat sau peroxid de sodiu. Minereurile de arsen se d. cu amestecuri de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$ (1 : 1) în creuzete de porțelan, la 600...700°C. În cazul minereurilor cu sulfură de crom, vanadiu, fosfor etc. se folosește astfel de amestecuri în proporție de 3 : 2, când are loc reacția:



La d. sulfurilor minerale de crom, vanadiu, cromit, minerale cu molibden, feroalaje etc. se utilizează ca fondanți amestecuri de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$ (1 : 1). Topirea se efectuează în creuzete de nichel, la 300...400°C. De exemplu:



— d. alcalină reductoare se folosește în cazul mineralelor de staniu care se prelucerează cu amestecuri de carbonat de sodiu sau potasiu cu cianură alcalină:



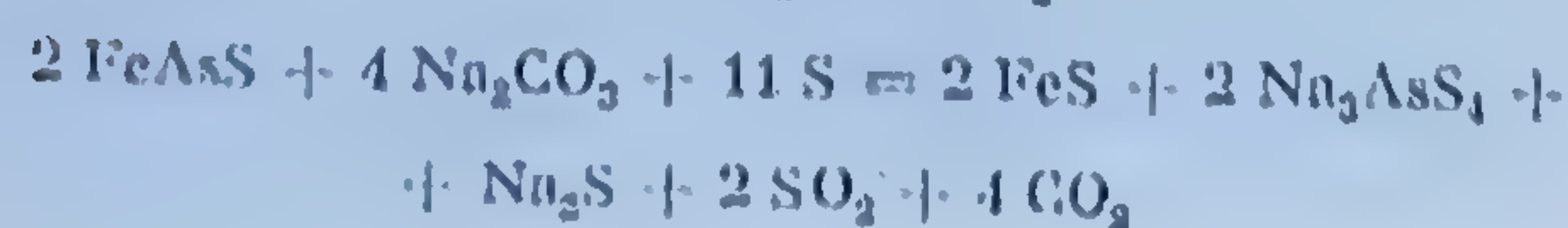
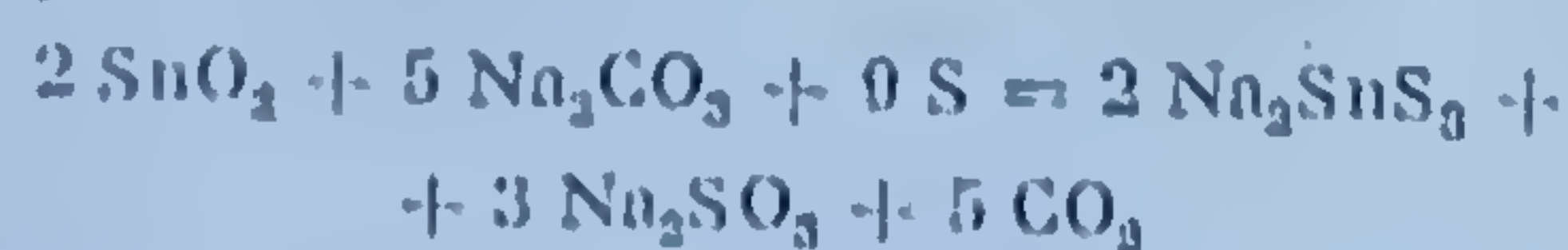
Molibdatul și wolframatul de plumb (PbMoO_4 , PbWO_4) se d. cu amestecuri de carbonat de sodiu și cărbune:



— d. alcalină prin sulfurare se aplică combinațiilor ce conțin staniu, arsen, stibiu, molibden, wolfram, vanadiu, silicați, aliaje și oxizi metalici greu solubili. Reacția se bazează pe topirea acestora cu sulfură alcalină, care le transformă în flosăruri ușor solubile. În practică, sulfura alcalină rezultă în timpul topirii probei de analizat cu amestecuri de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$ (3 : 2 sau 5 : 3), când are loc reacția:



Topirile se efectuează în capsule de porțelan, la 800°C. De exemplu:



D. substanțelor organice

Pentru determinarea elementelor organice din compoziția unor substanțe organice, cum sînt compușii coordinativi cu liganzi organici, compușii elementorganici etc. se folosește procedeul de d. pe cale umedă sau pe cale uscată.

— D. pe cale umedă constă din tratarea acestora cu acizii azotici, sulfurici, perclorici sau amestecul lor. În probele care ar putea genera unii oxizi greu solubili (SnO_2) se utilizează acidul sulfuric concentrat în amestec cu Na_2SO_4 anhidru, pentru a ridica temperatura de fierbere. Uneori, d. substanțelor organice se face cu acid sulfuric concentrat în prezență de catalizatori (CuSO_4 , Hg etc.). Acidul azotic concentrat se administrează după carbonizarea în prealabil a substanței de analizat sau după tratarea mai întâi cu acid sulfuric concentrat.

— D. pe cale uscată constă din simpla calcinare a combinațiilor organice cu conținut de elemente metalice, când acestea trec în oxizi, carbonați sau metale libere, care, ulterior, se dizolvă în acizi. Pentru a evita pierderea componentelor volatili, cum sînt halogenii, fosforul, sulful și borul, substanța de analizat se amestecă cu CaO , Mg sau NaOH și apoi se calcinează în creuzete de porțelan. Se evită utilizarea vaselor de platină deoarece prin calcinare unele metale care se reduc în stare elementară pot forma cu platina aliaje ușor fuzibile.

În petrografie, d. se referă la fragmentarea rocilor fără schimbarea compoziției lor chimice, sub influența unor agenți externi, și, mai ales, a diferențelor mari de temperatură, a înghețului repetat al apei infiltrate prin fisuri, sub influența acțiunii mecanice a ghețurilor, a vîntului și a apelor de șiroaie ori a rădăcinilor de plante.

Bibl.: Macarovici, Gh., *Analiza chimică cantitativă anorganică*, Ed. Academiei R.S. România, București, 1979.

DEZALCHILARE, procedeu de obținere a benzenului din hidrocarburi alchilaromatie și a naftalinei din hidrocarburi alchilnaftalinice. Producția de benzen a cunoscut o dezvoltare continuă și rapidă pe plan mondial datorită utilizării lui ca materie primă pentru numeroase produse chimice importante: materiale plastice, cauciucuri sintetice, fibre sintetice, detergenți, insecticide, medicamente, coloranți etc. În trecut benzenul a fost obținut ca produs secundar în industriile cocschimice și petrochimice (piroliză). Cerința de aromatico monociclice, în special benzen, fiind din ce în ce mai mare, aceasta a determinat orientarea către surse petroliere. Astfel, în jurul anului 1950, a început să se producă benzen pe scară industrială în procesul de reformare catalitică a benzinelor. Acest produs a dus și la creșterea concomitentă a producției de toluen, etilbenzen și xileni. Producția de toluen și xileni din țiței a fost mai mare decât consumul, depășindu-se cererea de pe piață pentru scopuri de chimizare. Deși s-a înregistrat o mare dezvoltare a procedurii de reformare pentru obținerea de hidrocarburi aromatice, nu s-a putut satisface însă cererea mereu crescândă de benzen. În scopul rezolvării acestui deficit, s-au elaborat procesele de hidrodezechilare, în diferite variante, care permit conversia toluenului, xilenilor, trimetilbenzenilor etc. la benzen. Cîteva din procedeele de hidrodezechilare oferă de asemenea posibilitatea transformării alchilnaftalinelor la naftalină. Reacțiile de d. a hidrocarburilor alchilaromatie au loc în prezența unui acceptor de grupe alchilice, care poate fi constituit dintr-un inel aromatic (și în acest caz are loc disproporționarea) sau din hidrogen, caz în care are loc hidrodezechilarea propriu-zisă.

Procedee de d. Clasificarea procedeelelor actuale de hidrodezechilare a hidrocarburilor alchil-aromatice este prezentată în fig. 1.

Hidrodezechilarea termică. Caracteristica proceselor de hidrodezechilare termică a hidrocarburilor alchilaromatie monociclice constă în faptul că reacția se efectuează fără formarea unei cantități apreciable de coes și are un randament mic în

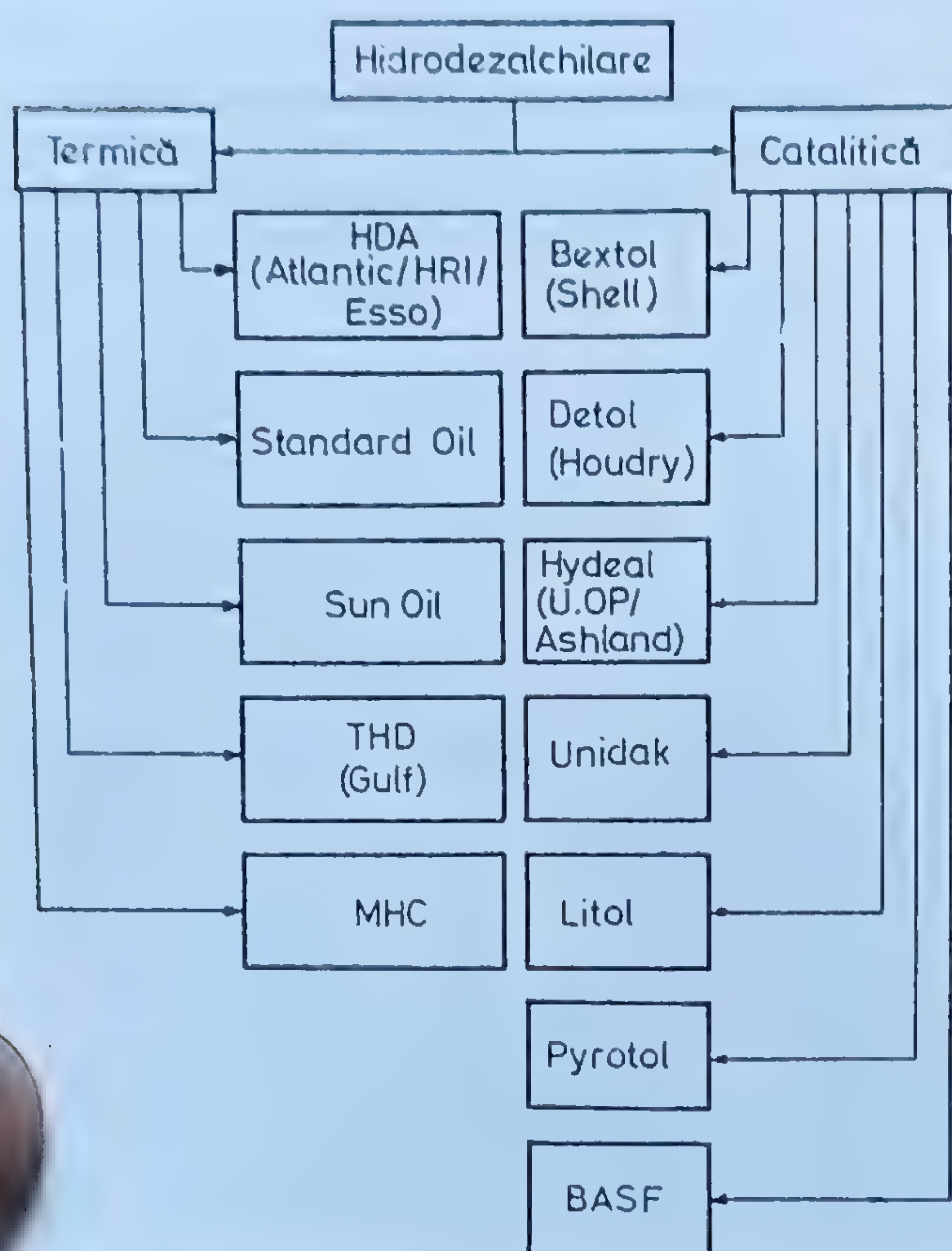


Fig. 1.

hidrocarburi aromatice condensate. Randamentul în benzen, plecând de la toluen, este mai mare de 92% și poate crește prin recircularea fracțiilor grele care conțin difenil și feniltoluen. Benzenul obținut prin rectificarea produsilor de reacție nu necesită o purificare suplimentară, produsul fiind de calitate superioară. Principalele procedee de hidrodezalchilare termică cunoscute sînt:

— procedeul HDA (Atlantic/HRI/Esso) pentru producerea benzenului din toluen;

— procedeul Standard Oil (Indiana) pentru fabricarea naftalinei folosind ca materie primă produsul de recirculare obținut la cracarea catalitică a motorinei, sau reformate catalitice grele;

— procedeul THD (Gulf);

— procedeul MHC (The Mitsubishi Hydro — Cracking and Dealkylation Process), transpus la scară industrială în 1968, produce benzen de puritate 99,95% la o selectivitate mai mare de 98%, utilizînd o materie primă cu un conținut de nearomate pînă la 30% gr. și hidrogen proaspăt cu o concentrație minimă de 50% vol.

Hidrodezalchilarea catalitică. Caracteristica proceselor de hidrodezalchilare catalitică este aceea că reacția are loc în prezența unui catalizator, cînd se obțin selectivități mărite, iar presiunile și temperaturile de lucru folosite sînt mai scăzute decît în procesele de hidrodezalchilare termică. Procedeul de hidrodezalchilare catalitică cunoscute sînt:

— Procedeul Bextol (Shell) pentru obținerea benzenului din toluen. Nu se indică natura catalizatorului, se știe numai că este regenerabil prin oxidare și că durata lui se prelungește lucrînd la presiuni parțiale de hidrogen mari;

— Procedeul Detol, elaborat de Societatea Houdry, pentru hidrodezalchilarea catalitică a toluenului la benzen de mare

puritate. Benzenul obținut prin acest procedeu are o puritate de 99,95% și conține numai 0,2 ppm tiolen. Procedeul permite utilizarea unei game largi de materii prime ca toluen, xileni și omologii superiori ai benzenului, pentru a fi d. la benzen sau omologii naftalinei, pentru a fi transformați în naftalină pură. În prezența catalizatorului utilizat ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) au loc mai multe reacții, inclusiv hidrogenarea aromateilor, hidrocracarea parafinelor, olefinelor, compușilor cu sulf și azot. Această caracteristică a catalizatorului permite folosirea unei materii prime mai impură fără a fi necesare instalații costisitoare de desulfurare sau de extracție;

— Procedeul Hydeal (U.O.P./Ashland) se aplică la obținerea benzenului din toluen sau din alți alchilbenzeni, ca și la obținerea naftalinei din orice materie primă aromatică avînd o concentrație optimă de alchilnaftaline. Procedeul Hydeal nu impune condiții severe de calitate hidrogenului necesar;

— Procedeul Unidak (Union), care se deosebește de celelalte prin două caracteristici: introducerea de abur în reactor și separarea naftalinei rezultate prin cristalizare și nu prin fracționare cum se face la celelalte procedee de hidrodezalchilare. Rolul aburului este de a stabili în timp activitatea catalizatorului și de a împiedica producerea unor reacții secundare;

— Procedeul Litol pentru purificarea și d. fracției BTX din benzenul brut de cocserie. În acest caz este necesară o pre-

tratare catalitică a acestuia pentru îndepărtarea compușilor polimerizabili, înainte de introducerea în reactor;

— Procedeul Pyrotol este folosit la obținerea benzenului din benzinele de piroliză (fracția BTX); datorită conținutului de compuși polimerizabili, ca și a compușilor aromatici cu catenă laterală, sînt necesare măsuri speciale de pretratare;

— Procedeul BASF de hidrodezalchilare a alchilbenzenilor puri sau în amestec cu alte hidrocarburi pentru producerea benzenului de puritate mare.

Procedeul catalitic lucrează în condiții mai blînde de temperatură și presiune (550...650°C și 55—65 bar) și la conversii apropiate de cele realizate la procesele termice se obțin selectivități mai mari. La procesele catalitice costurile suplimentare pentru catalizator și înlocuirea sau regenerarea lui sînt justificate prin: obținerea unei viteze mai mari de reacție, care duce la utilizarea unui reactor de volum mai mic pentru o capacitate determinată, și obținerea unei selectivități mărite, ceea ce conduce la consumuri specifice mai mici.

În prezent există posibilitatea ca prin cele trei procedee Detol, Litol, Pyrotol să se prelucereze practic toate fracțiile de hidrocarburi alchilaromatice brute obținute secundar în industria petrochimică, de prelucrare a țițeiului și a cărbunilor pentru obținerea de benzen foarte pur. Procedeul de hidrodezalchilare catalitică a toluenului este aplicat industrial și în țara noastră.

Reacțiile la d. toluenului constau în scindarea grupei metil și hidrogenarea ei la metan. Teoretic din materia primă se pierde 15% gr. pentru formarea metanului.

Reacția principală este:



Reacții secundare:



De asemenea, mai au loc reacții de formare a difenililor:



Reacția principală de hidrodezalchilare, respectiv, îndepărtarea unei catene laterale alchilice, este însoțită de degajarea a 50,2—62,7 kJ/mol de hidrogen. Reacția (1) indică transfor-

marea toluenului în benzen, însă ea este reprezentativă pentru orice reacție de hidrodezalchilare: transformarea xilenilor în toluen, a xilenilor în benzen, a metilnaftalinei în naftalină și, în general, a alchilbenzenilor în benzen. Reacțiile (2) și (3) sunt mult mai exoterme decât reacția dorită (reacția (1)), fiind favorizate de presiuni parțiale ridicate ale hidro-

Tabelul 1

Constantele de echilibru ale reacțiilor de la hidrodezalchilarea toluenului

Temperatura K	Constanta de echilibru, K			
	700	800	900	1000
Reacția (1)	1473	522	228	116
Reacția (2)	$2,97 \cdot 10^{-5}$	$2,91 \cdot 10^{-7}$	$8,06 \cdot 10^{-9}$	$4,64 \cdot 10^{-10}$
Reacția (3)	$8,66 \cdot 10^{24}$	$1,13 \cdot 10^{18}$	$2,51 \cdot 10^{13}$	$4,25 \cdot 10^9$

genului și de temperaturi mai scăzute. Reacțiile (1) și (3) sunt ireversibile în intervalul de temperatură folosit la hidrodezalchilare. Datele termodinamice referitoare la constantele de echilibru sunt prezentate în tabelul 1, iar căldurile de reacție în tabelul 2. Pentru evitarea hidrogenării inițiale a nucleului aro-

Tabelul 2

Căldurile de reacție la hidrodezalchilarea toluenului

Temperatura K	Căldura de reacție, kJ/mol			
	700	800	900	1000
Reacția (1)	-52,3	-54,0	-55,6	-56,9
Reacția (2)	-215,9	-215,5	-214,2	-212,6
Reacția (3)	-567,8	-583,3	-595,4	-605,9

matic, în toate procesele industriale se folosesc temperaturi de reacție de peste 540°C la care echilibrul reacției de hidrogenare, mai puțin favorabil, limitează aceste reacții secundare. Un interes deosebit l-a prezentat studiarea posibilității de utilizare a unei alte reacții de demetilare a omologilor benzenului, datorită faptului că procesele de hidrodezalchilare necesită folosirea de temperaturi și presiuni ridicate și un consum mare de hidrogen. La d. toluenului cu vapori de apă, formarea benzenului poate avea loc datorită următoarelor reacții:



Că reacții secundare se menționează:



Constantele de echilibru pentru aceste reacții sunt date în tabelul 3.

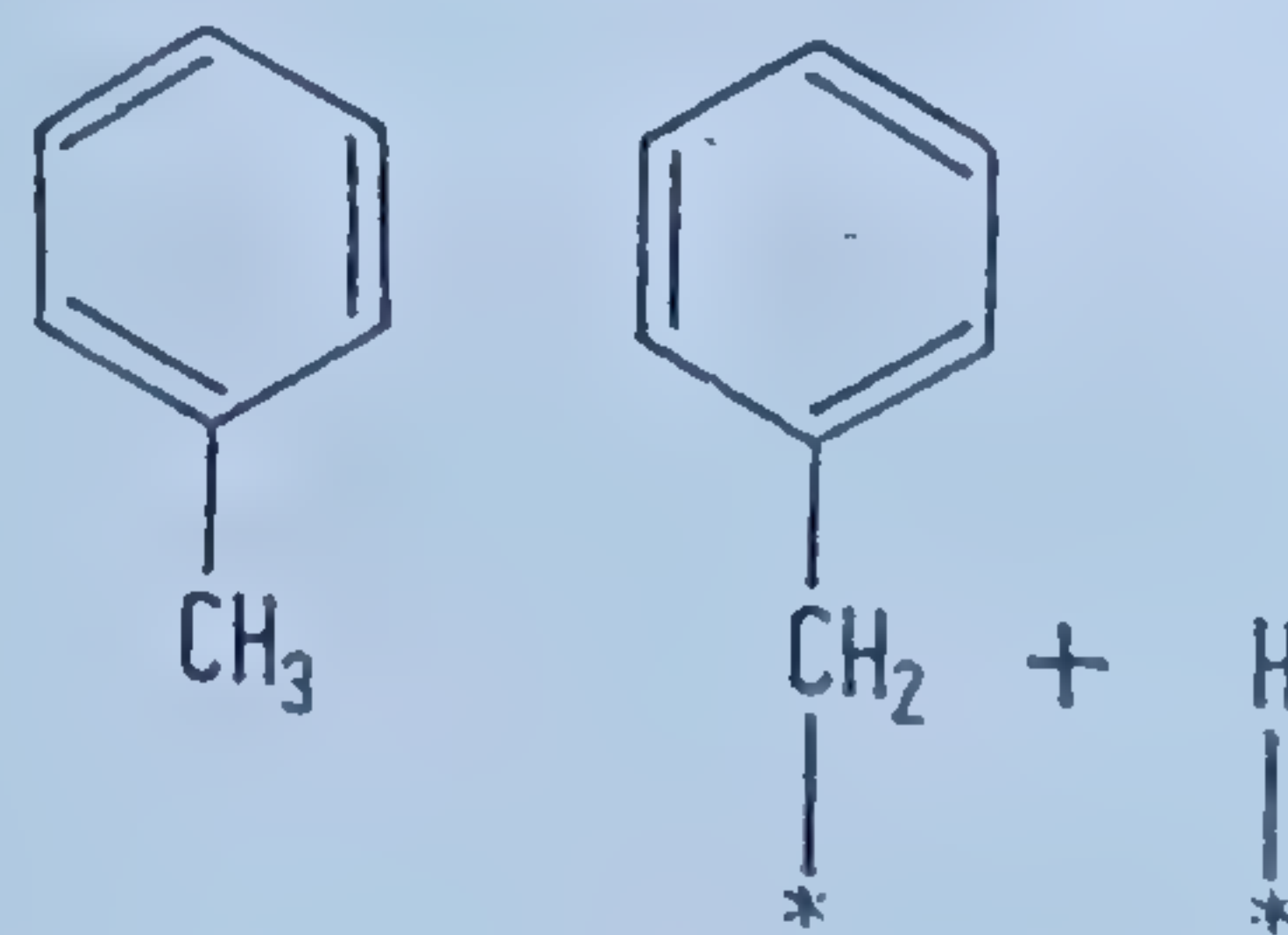
Tabelul 3

Constantele de echilibru la dezalchilarea toluenului cu vapori de apă

Temperatura °C	Constanta de echilibru, K			
	327	427	527	627
Reacția (1)	$76,7 \cdot 10^{-3}$	$35,6 \cdot 10^{-1}$	65,3	$57,5 \cdot 10$
Reacția (2)	$28,2 \cdot 10^{-4}$	$39,5 \cdot 10^{-2}$	16,2	$29,9 \cdot 10$
Reacția (3)	5750	1473	522	228
Reacția (4)	$4,03 \cdot 10^{-3}$	$4,23 \cdot 10^5$	$5,10 \cdot 10^{11}$	$4,20 \cdot 10^{16}$
Reacția (5)	$5,02 \cdot 10^{31}$	$8,66 \cdot 10^{24}$	$1,13 \cdot 10^{18}$	$2,51 \cdot 10^{13}$
Reacția (6)	$4,65 \cdot 10^{17}$	$1,89 \cdot 10^{17}$	$1,03 \cdot 10^{17}$	$6,71 \cdot 10^{16}$

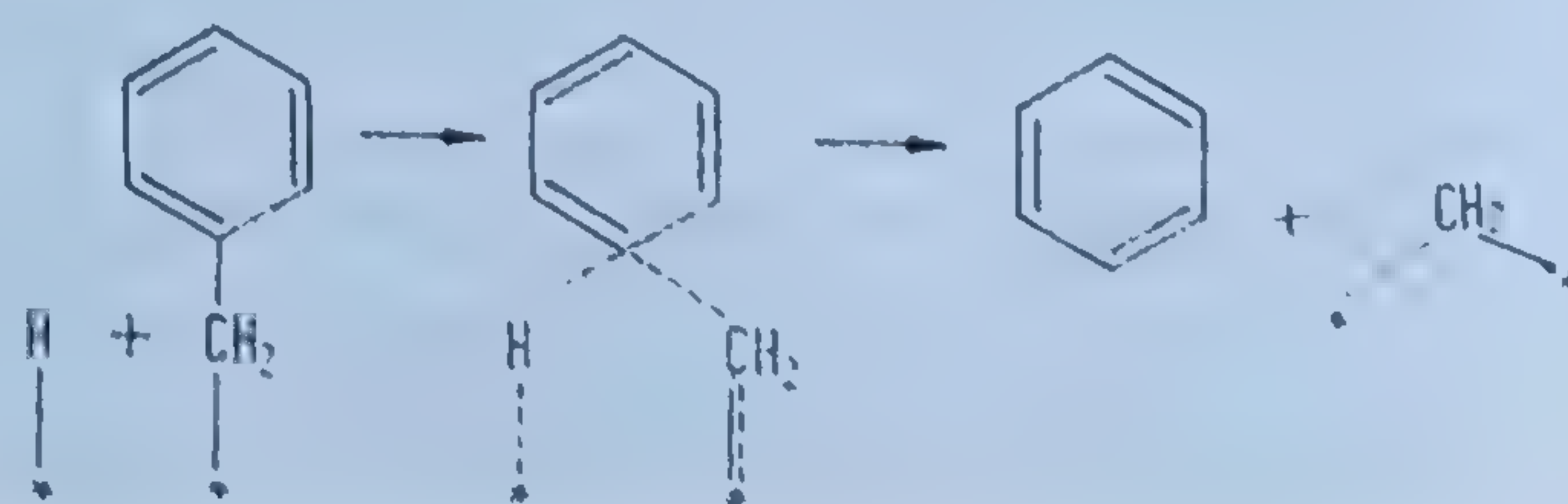
Pentru reacțiile (3) și (5) la temperaturile de 427, 527 și 627°C, valorile constantelor de echilibru au fost prezentate și în tabelul 1.

Cinetica și mecanismul reacțiilor. Datele privind cinetica și mecanismul reacției de hidrodezalchilare a hidrocarburilor alchilaromate se referă atât la hidrodezalchilarea termică, cât și la cea catalitică. În cazul când la hidrodezalchilare se folosesc catalizatori de oxid de crom/alumină, activitatea catalizatorului este puternic influențată de presiunea de hidrogen. La creșterea presiunii de hidrogen, tot mai multe din locurile active prezente la suprafața catalizatorului sunt acoperite de hidrogen, descrescând astfel numărul de locuri accesibile pentru interacțiunea cu moleculele de hidrocarbură. Toluenui reacționează la suprafața Cr_2O_3 cu formarea unui radical benzil chemisorbit:



Este foarte probabil că legăturile C—C în nucleul aromatic nu sunt implicate în chemisorbție deoarece s-ar transforma în specii de ciclohexadienă chemisorbite, care, la temperaturile ridicate utilizate, vor fi hidrogenate distructiv. Legătura între molecula toluenului și suprafață trebuie apoi să fie formată prin disocierea unei legături deja existente, ca în cazul chemisorbției hidrocarburilor alifatiche. Radicalii benzil chemisorbiți pe Cr_2O_3 sunt mai stabili. Acești intermediari conduc la formarea benzenului pe două căi:

— deplasarea directă a hidrogenului chemisorbit la atomul de carbon aromatic legat de radicalul metilenic:



activare este de $110,4 \pm 8,4$ kJ/mol și factorul de frecvență $4,55 \cdot 10^8$ (cm³/mol)^{1/2} · s⁻¹. Pe același catalizator la presiunea normală în sistem diferențial admitându-se valabilitatea mecanismului de reacție termic sau a mecanismului pe doi sau trei centri de tip Langmuir-Hinshelwood s-a găsit o energie de activare de $152,3 \pm 8,4$ kJ/mol.

În primul caz calculul constantei vitezei de reacție (*k*) s-a făcut cu ecuația :

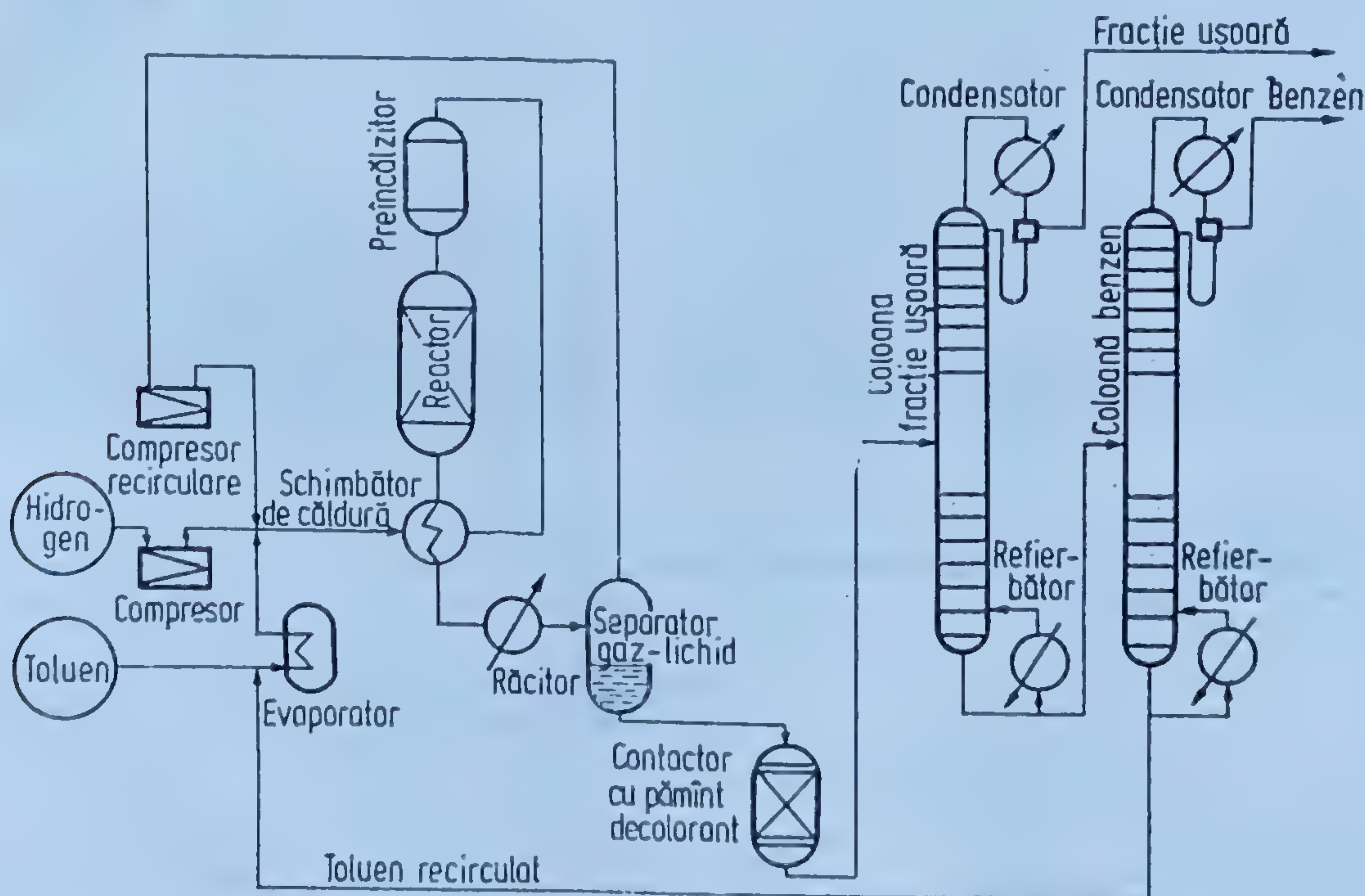
$$r_{T_2} = k P_T P_{H_2}^{0.5}$$

$$r = \frac{kK_T P_T P_H}{(1 + K_T P_T)^2}$$

si

$$r = \frac{kK_T P_T P_H}{(1 + K_T P_T)^3}$$

Fluxul tehnologic. În fig. 2 se prezintă schema unei instalații de hidrodezalchilare catalitică. Toluenui proaspăt (sau fracția BTX din benzinele de piroliză, fracția C_6^+) împreună cu toluenui recirculat este introdus într-un evaporator și amestecat cu hidrogenul proaspăt și recirculat. După ce este încălzit, amestecul se trece în unul sau mai multe reactoare



de 0-250 bar și temperaturi de 500...950°C. Pentru hidrodezechilarea catalitică a toluenului, pe catalizatori de tip $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ folosiți frecvent în instalațiile industriale, la presiune înaltă, ordinul de reacție este tot 1,5, energia de

hidrolabile în serie, cu pat fix de catalizator, în care are loc reacția de hidrodeshilare cu degajare de căldură, întrucât efectul termic global al reacției este exoterm. Reacția de hidrodeshilare catalitică are loc la temperaturi de 350...

050°C, presiuni de 55–65 bar și raport molar hidrogen/hidrocarbură molar de 0/1, pentru evitarea reacțiilor secundare și de depunere a coesului pe catalizator. Produsul de reacție este răcit și trecut apoi la un separator gaz-lichid de unde hidrogenul, care mai conține metan și hidrocarburi ușoare, este recirculat. Produsul lichid din separator este adus într-un contactor cu pământ decolorant, pentru îndepărtarea olefinelor, gudroanelor și îmbunătățirea culorii benzenului și apoi trecut în coloana de separare unde fracția ușoară se separă la vârful coloanei. Produsul de la baza coloanei este adus în coloana de separare a benzenului, în care se obține la vîrf benzenul pur. Produsul de la baza coloanei, conținând toluen și mici cantități de produși aromatici grei (aromatice biciclice), este recirculat în reacție. În unele instalații este prevăzută și fracționarea toluenului pentru a-l separa de produși grei. *Indicii de consum ai instalațiilor de d.* Consumurile specifice medii de materii prime și utilități de la instalațiile de d. a toluenului sînt următoarele:

toluen : 1,2 t/t benzen;
hidrogen (100%) : 0,006 t/t benzen;
abur : 0,26 t/t benzen;
energie electrică : 115 kWh/t.

Benzenul rezultat are puritatea peste 99,0%, temperatura de cristallizare min. 5,5°C, sulf total 0,5 ppm și indicele de brom max. 10. Ca produs secundar rezultă o fracție de H_2-CH_4 (0,4 t/t benzen) cu puterea calorică de cca 53 kJ/kg.

DEZASFALTAREA REZIDUURILOR PETROLIERE, procedeu de îndepărtare a asfaltului din păcură sau din uleiuri. La distilarea atmosferică a țițeiurilor rezultă ca reziduu păcura, un material viscos cu conținut ridicat de substanțe cu caracter rășinos-asfaltos (asfalt, respectiv bitum). La distilarea în vid a păcurii pentru obținerea fracțiilor de uleiuri rămîne un reziduu (masă asfaloasă, smoală), care conține proporții variabile de ulei greu cu viscozitate ridicată, component necesar pentru obținerea diferitelor uleiuri lubrifiante. Eliminarea asfaltului prin metodele de rafinare chimică sau prin distilare în vid prezintă însă mari dificultăți. De aceea, pentru extracția uleiurilor s-a recurs la folosirea solvenților (cu efect „precipitant”) (v. *Extracția lichid-lichid*). Din categoria acestora trebuie menționați mai ales omologii metanului: etanul, propanul, butanul, pentanul, hexanul. Din compararea acțiunii acestor hidrocarburi asupra unui reziduu, la temperatura normală și la diluție egală, se constată că hexanul dizolvă proporția maximă de ulei și separă numai o mică proporție de asfalt, cu un punct de înmuiere relativ ridicat (cca 100°C). Pentanul separă un precipitat ceva mai abundent, cu un punct de înmuiere mai scăzut. Butanul separă și mai mult asfalt, dar cantitatea acestuia reprezintă

numai jumătate din aceea care se poate obține prin distilare. Asfaltul separat cu propan este asemănător ca randament și punct de înmuiere cu cel rezultat la distilare în vid. Etanul separă tot asfaltul împreună cu o proporție importantă de uleiuri grele. La tratarea unui reziduu la 27°C cu 10 volume de diferite hidrocarburi în stare lichidă se obțin rezultatele prezentate în tabelul 1; în fig. 1 se ilustrează efectul de sepa-

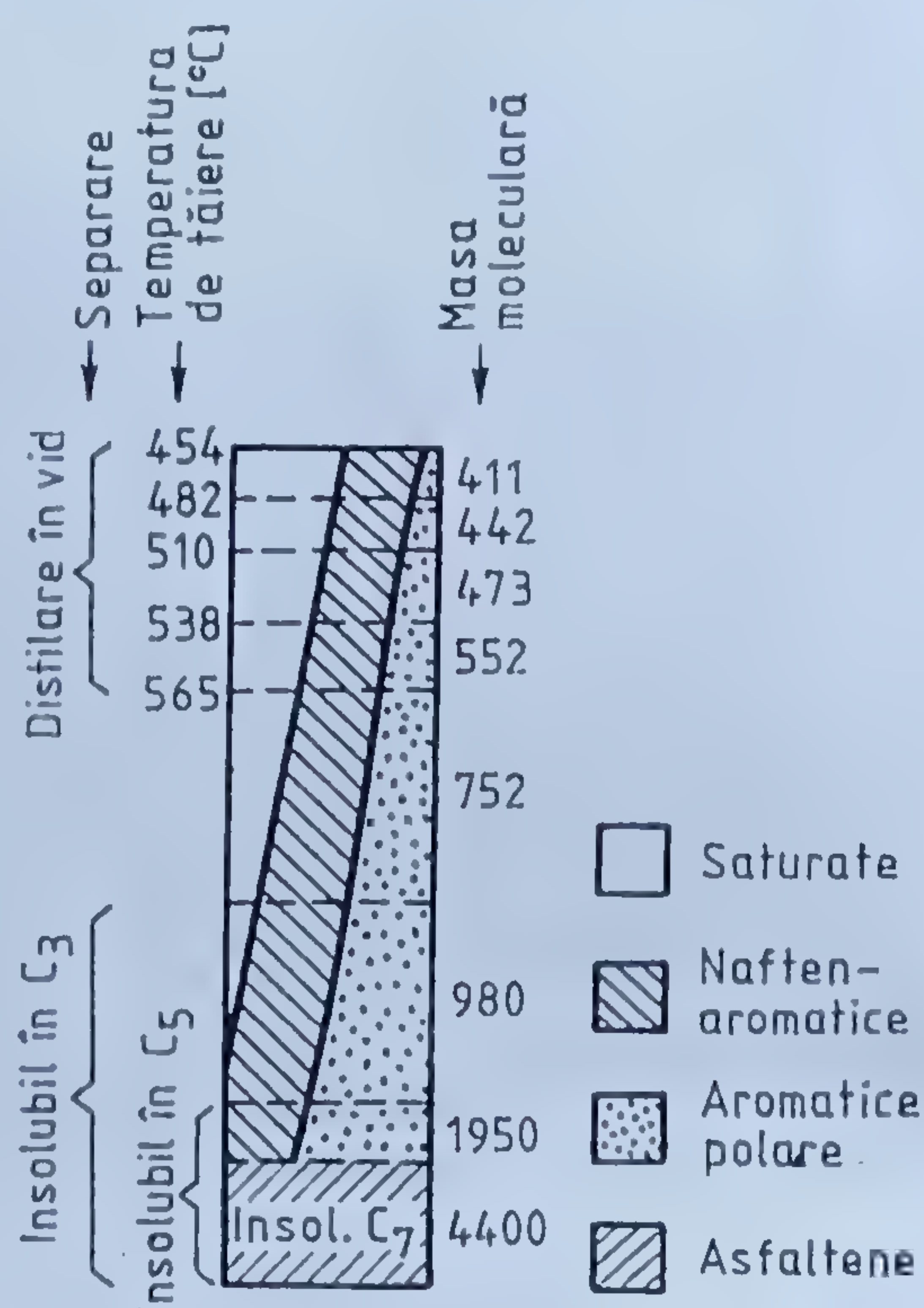


Fig. 1. Distribuția tipurilor și maselor moleculare dintr-un reziduu separat prin distilare în vid și cu diferite hidrocarburi.

rare în funcție de masa moleculară a solventului (hidrocarburi parafinice normale cu 3,5 sau 7 atomi de carbon în moleculă) și de temperatura de distilare în vid (calculată pentru 760 mmHg). Cel mai interesant dintre agenții de dezasfaltare este propanul, pentru rezultatele obținute, presiunile nu prea ridicate pe care le necesită, prețul său de cost redus, absența toxicității și a corozivității etc. Fenomenul dizolvării diferite în solvenți se poate explica prin compoziția micelor care

Tabelul 1

Randamentele și proprietățile produselor obținute la dezasfaltarea unui reziduu (62 cSt/98,9°C)

	Asfalt		Ulei dezasfaltat			
	Randament % vol.	Punct de înmuiere °C	Randament % vol.	D 15°C	Viscozitate la 98,9°C cSt	Cifra de cocs %
Etan	80,0	—	11,0	0,9088	—	0,08
Propan (p.f. -40°C)	25,0	80	75,0	0,9407	18,0	2,35
50% propan + 50% butan (p.f. -40...+4°C)	12,7	135	87,3	0,9606	24,0	4,20
Butan: 50% izobutan + 50% butan normal (p.f. -10...+1°C)	10,8	146	89,2	0,9613	28,0	5,30
Butan (p.f. -1...+2°C)	11,2	153	88,8	0,9616	28,0	5,12
Pentan (p.f. 28...38°C)	4,8	100	95,2	0,9692	40,0	6,23
Hexan (p.f. 60...69°C)	2,0	103	98,0	0,9738	43,0	7,09

alcătuiesc dispersia coloidală ce constituie asfaltul. Nucleul este compus din molecule mari de genul compleșilor porfirinici (asfaltene). Acesta are un prim nivel de rășini cu masă moleculară ceva mai mică, formate din compuși aromatici heteropolari (aromatici polari). Urmează un strat de molecule naften-aromatice mai mici (parțial monoaromatice) legate prin forțe de dispersie, iar apoi un strat de trecere către zona de ulei (hidrocarburi saturate). Asfaltul este deci un amestec de asfaltene, rășini și uleiuri antrenate în cursul floclării. Asfaltenele sînt definite prin solventul și modul operatoriu care conduc la precipitarea lor. Uzual se consideră asfaltenele obținute la precipitarea cu heptan normal. Structura asfaltenelor este reprezentată printr-un model de trei sau patru nivele: folia, particula, micela, respectiv aglomeratul (fig. 2). Prin tonometrie (osmometria tensiunii de vapor) sau

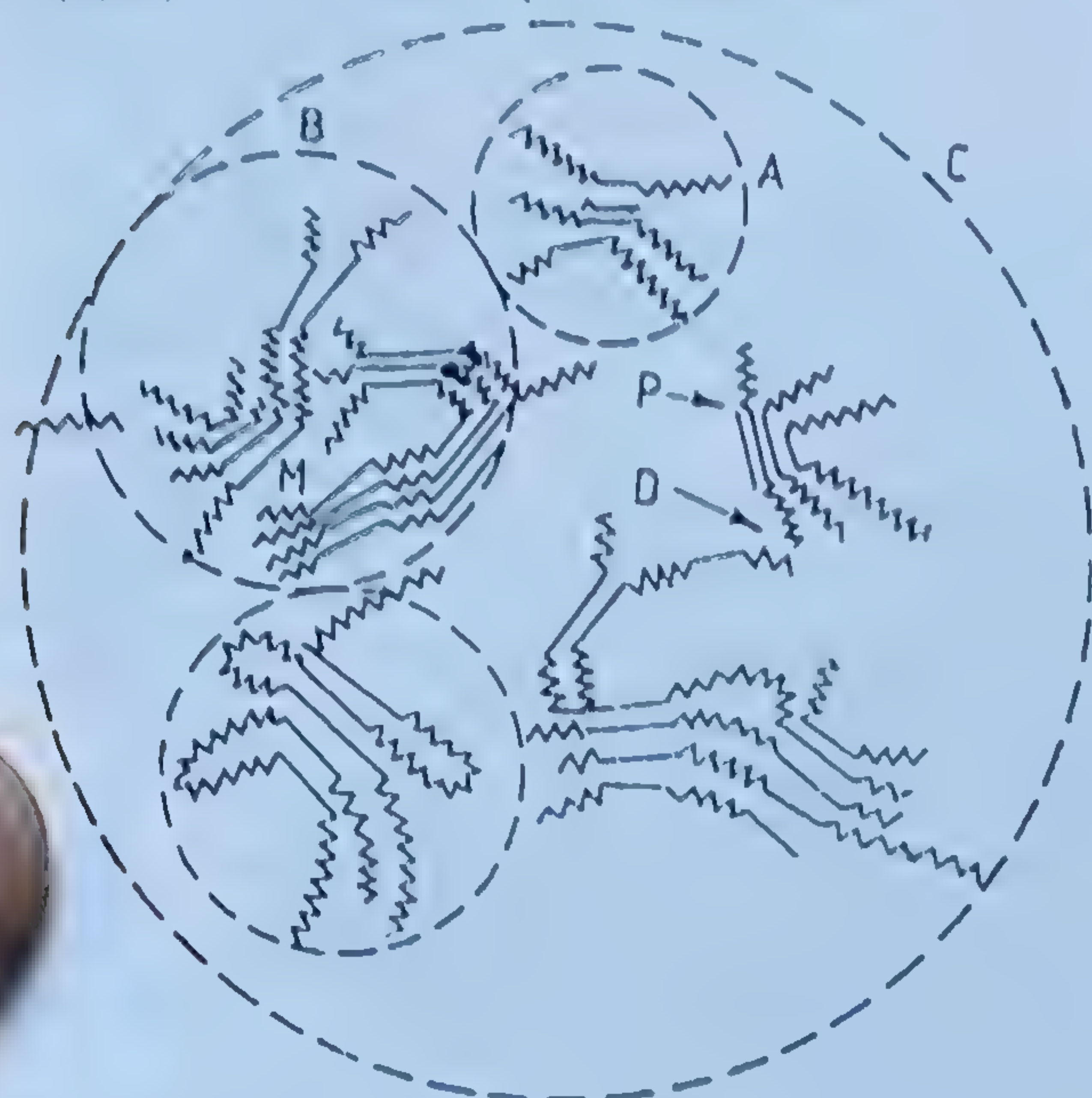


Fig. 2. Structura asfaltenelor (T. F. Yen):
A — particulă; B — micelă; C — aglomerat; P — porfirină;
M — atom metallic; D — legătură slabă.

s-a putut urmări asocierea foliilor în particule și cea a particulelor în micela. Propanul este un caz aproape unel printr solventul utilizați în procesele de rafinare. Fierbe la temperatură joasă (-42°C) la presiunea atmosferică, are fluiditate mare și tensiune superficială scăzută (sub 20 dyn/cm), este autorefrigerant, are densitate mică și o acțiune dizolvantă redusă pentru hidrocarburi parafinice normale cu masă moleculară relativ ridicată. Prin ridicarea temperaturii, în operația de dezasfaltare, tensiunea superficială a propanului se reduce. Se produce astfel o floclare mai intensă a substanțelor rășinoase și asfaltoase, iar uleiul este dizolvat într-o proporție mai mică. Pe măsură ce crește temperatura și se apropie de punctul critic, caracteristicile propanului se asemănă cu cele ale unui gaz în fază densă (viscozitatea, tensiunea superficială, căldura latentă de vaporizare tind să se anuleze), dizolvând din ce în ce mai puține hidrocarburi grele și operând astfel o fracționare comparabilă cu distilarea. Aproape de punctul critic se pot prezenta două cazuri: a) din reziduul amestecat cu propan la temperatură mai joasă, asfaltul se separă din soluția de ulei. Prin ridicarea progresivă a temperaturii până aproape de punctul critic uleiul devine insolubil și se obțin trei faze: propan, ulei, asfalt. Această proprietate s-ar putea folosi la recuperarea propanului prin simplă decantare, eliminând vaporizarea (extracția în condiții supercritice); b) din reziduul amestecat cu propan, aproape de punctul critic, se obțin numai două faze: propan, cu cantități mici de ulei relativ ușor, și reziduul, conținând foarte puțin pro-

pan. În sistemul propan-reziduul se pot observa următoarele fenomene într-un anumit interval de temperatură: solubilitatea uleiului în propan scade când se ridică temperatura; solubilitatea asfaltului în propan scade când se ridică temperatura și crește proporția de propan; solubilitatea uleiului în propan este mult influențată de presiune; propanul gazos comprimat dizolvă mai mult ulei decât propanul lichid la temperaturi și presiuni ceva mai scăzute. Dacă se admite că un reziduul este compus numai din două componente — ulei și asfalt, efectul tratării cu propan poate fi reprezentat într-o diagramă ternară. Aceste diagrame nu numai o valoare calitativă deoarece cu excepția propanului, celelalte componente — ulei și asfalt —, nu prezintă o compoziție fixă, viscozitatea și punctul de înmuiere fiind funcție de condițiile de extracție. La temperaturi suficiente de depărtate de punctul critic al propanului, alura curbei de echilibru este aceeași ca la solvenții extractivi, dar curba este convexă către unghiul corespunzător viscozității mici. La dezasfaltarea cu propan, faza asfalt corespunde fazei rafinat din extracția cu furfural, iar faza ulei corespunde fazei extract la tratarea cu solvenți. Propanul prezintă TCD (temperatura critică de dizolvare) relativ scăzută față de asfalt și de ulei. În fig. 3 sînt prezentate izotermele pentru 38°C (puțin peste TCD cu asfaltul) și pentru 58°C , iar în fig. 4, izoterma pentru 82°C (puțin deasupra TCD

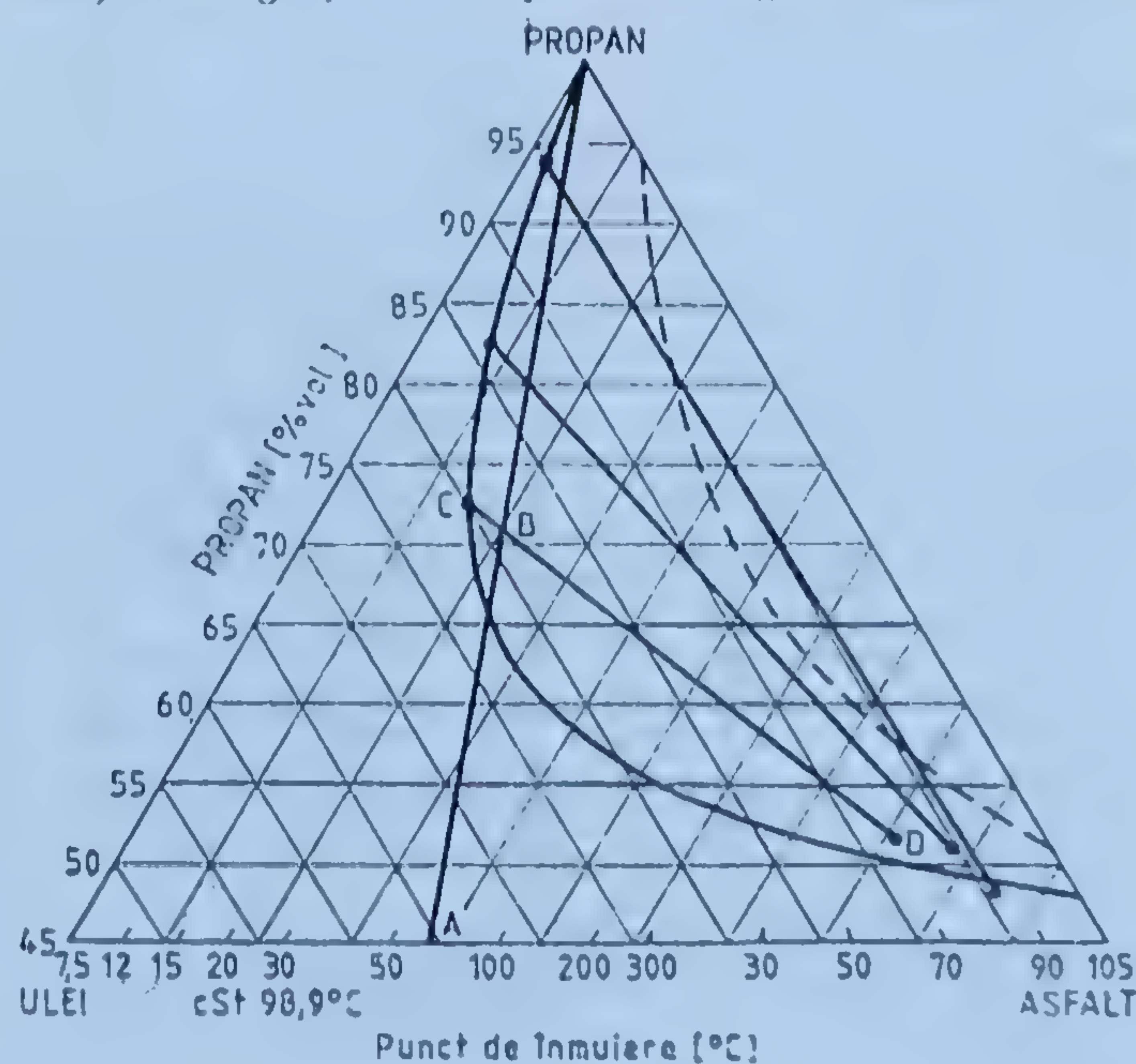


Fig. 3. Curba de echilibru la 58°C a sistemului compus din propan și un ulei rezidual de 62 cSt la $98,9^{\circ}\text{C}$ (curba punctată reprezintă izoterma la 38°C).

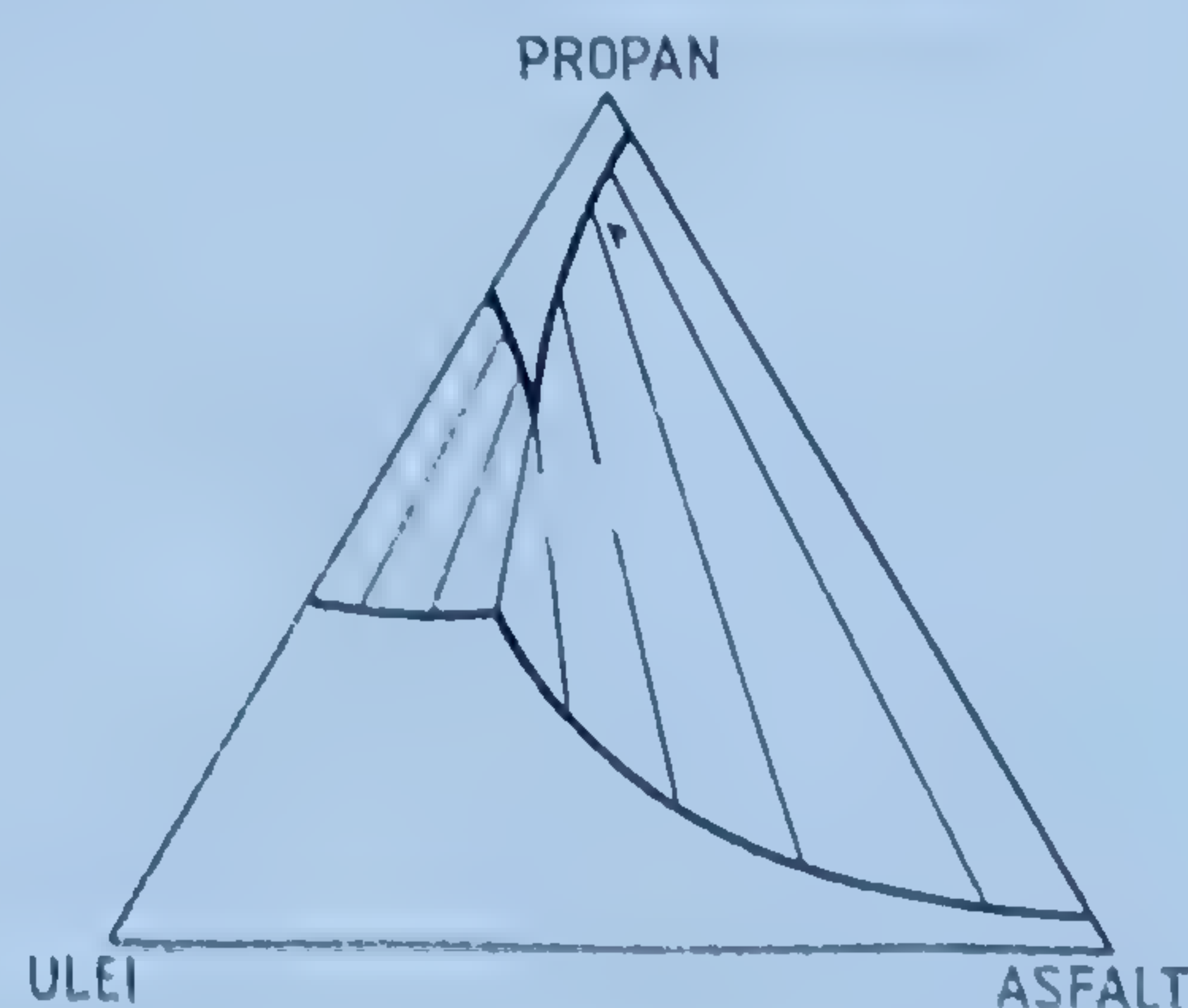


Fig. 4. Sistemul propan-reziduul la 82°C .

cu uleiul) a unui reziduu cu viscozitatea de 62 cSt, la 98,9°C. Se observă că la 38°C nu se produce separarea în două faze decât dacă asfaltul este în concentrație mare. La 58°C separarea are loc și pentru concentrații mai mici de asfalt, iar prin ridicarea temperaturii punctul critic se deplasează spre linia ulei-propan. La 82°C însă, uleiul și propanul nu mai sînt miscibili în orice proporție și la naștere o a doua curbă binodală. În jurul regiunii unde se întîlnesc cele două curbe binodale, un reziduu cu o anumită compoziție se poate separa în trei straturi. Din examinarea curbei pentru 58°C (tratarea simplă într-o singură treaptă), reiese că separarea în două faze se produce la o proporție de propan de 66% în volum. Prima conodă reprezentată este la 71% propan, iar compoziția celor două faze este definită de punctele C și D. Proporția fazei asfalt cu compoziția D (lungimea $\overline{BC}$ față de $\overline{CD}$) este foarte mică. Caracteristicile uleiului și asfaltului care rezultă de aici se pot afla prin prelungirea liniilor din P prin cele două extremități ale conodeli, pînă la baza triunghiului. Proporțiile de ulei și asfalt în cele două faze se estimează din distanțele relative ale intersecțiilor cu baza triunghiului față de punctul A. Din diagramă se observă că după ce începe să se producă separarea, proporția fazei uleioase crește cu aceea de propan. Propanul folosit de obicei la dezasfaltare provine din gaze saturate. Încercări cu fracția propan-propenă din gazele de cracare au dat rezultate asemănătoare cu acelea obținute cu propan propriu-zis. Nesaturatele măresc acțiunea dizolvantă a propanului, de unde rezultă o majorare a randamentului de ulei care are viscozitatea și cifra de coes (Conradson) mărite. Prezența hidrogenului sulfurat din fracția propan-propenă poate cauza coroziuni la echipamentul instalației de dezasfaltare. În afară de propan se mai pot utiliza pentru dezasfaltare diferite amestecuri de hidrocarburi sau propan cu etan sau butan. Viscozitatea uleiului dezasfaltat, care variază în același sens cu randamentul, densitatea și cifra de coes, depinde de compoziția solventului. Prezența butanului în propan conduce la o majorare a randamentului, iar viscozitatea și cifra de coes crește sensibil. Acțiunea butanului poate fi compensată prin ridicarea temperaturii sau prin micșorarea proporției de solvent. Se poate lua în considerare dezasfaltarea cu propan-butan sau chiar numai cu butan. În acest caz este necesară o presiune mai mică la operare, deci s-ar realiza o economie a investiției. Se mai poate menționa efectul precipitant asupra asfaltului din reziduuri al unor compuși cu oxigen, cum sînt unii alcooli, esteri, eteri sau cetone. Dintre aceștia alcoolii alifatici au o acțiune de dezasfaltare mai puternică, dar operația cu acești solvenți nu a fost industrializată. Instalația de dezasfaltare se compune în esență din coloana de extracție (cu talere perforate

sau cu grătare în formă de jaluzele, în instalațiile moderne cu discuri rotative — CDR) și din sistemul de recuperare a solventului. Schema simplificată a unei instalații de dezasfaltare cu CDR este prezentată în fig. 5. Materia primă încălzită la 60...70°C este introdusă la partea superioară a coloanei. Aburul, care circulă în serpentina situată deasupra discurilor, încălzește soluția de propan la 75...90°C, în funcție de natura materiei prime și de gradul de dezasfaltare dorit. În mod normal, temperatura la vîrfurile coloanei este cuprinsă între 60 și 80°C, iar presiunea de 28—38 bar; propanul este introdus la 50...60°C. Rația de propan este de obicei de 5—13 volume față de materia primă, iar gradientul de temperatură este cuprins între 5 și 20°C. Uleiul dezasfaltat iese pe la vîrfurile coloanei, iar substanțele rășinoase și asfaltoase, împreună cu unele hidrocarburi policiclice, sînt evacuate pe la baza coloanei. Unele coloane sînt prevăzute la partea superioară cu un compartiment deasupra intrării materiei prime. Soluția de ulei intră aici după încălzire într-un încălzitor cu abur. În compartimentul superior se produce o precipitare suplimentară a rășinilor și a unor hidrocarburi policiclice, care se întorc în compartimentul principal al coloanei, unde se separă la partea inferioară. Presiunea din coloana de dezasfaltare se fixează cu ajutorul regulatorului la o valoare de 2—3 bar peste tensiunea de vapori a propanului la temperatura maximă de la vîrf, pentru a menține propanul în fază lichidă. Nivelul fazei asfalt de la baza coloanei se reglează cu un debitmetru diferențial, sau cu un regulator cu plutitor. Faza asfalt, care conține aproximativ 35% gr. propan este încălzită într-un cuptor tubular la 200...250°C și apoi introdusă în coloana de evaporare de înaltă presiune (15—18 bar). Prin încălzire la această temperatură, viscozitatea asfaltului se reduce și se evită spumarea materialului la evaporarea propanului. Reziduu din coloana de evaporare trece apoi într-o coloană atmosferică, unde se face striparea cu abur a resturilor de propan. La partea inferioară a acestei coloane se poate introduce un distilat sau păcură, pentru obținerea unui asfalt mai moale sau a unui combustibil lichid. Soluția de ulei dezasfaltat, care conține de obicei 85—92% gr. propan, iese pe la vîrfurile coloanei și intră într-o serie de evaporatoare cu abur, în ultimul timp în coloane, în care distilă propanul. În primul separator, în care soluția are 65...70°C la presiunea de 18—20 bar, distilă aproximativ 60% din propanul conținut. În al doilea evaporator, la temperatura de 130...150°C și la presiunea de 15—18 bar, distilă aproape tot propanul. Restul de propan este eliminat în coloana de stripare prin antrenare cu abur. Prin această destindere în trepte și prin răcire cu apă de 30°C, cea mai mare parte din propan (aproape 95%) este recuperată la 18 bar sub formă lichidă. Compre-

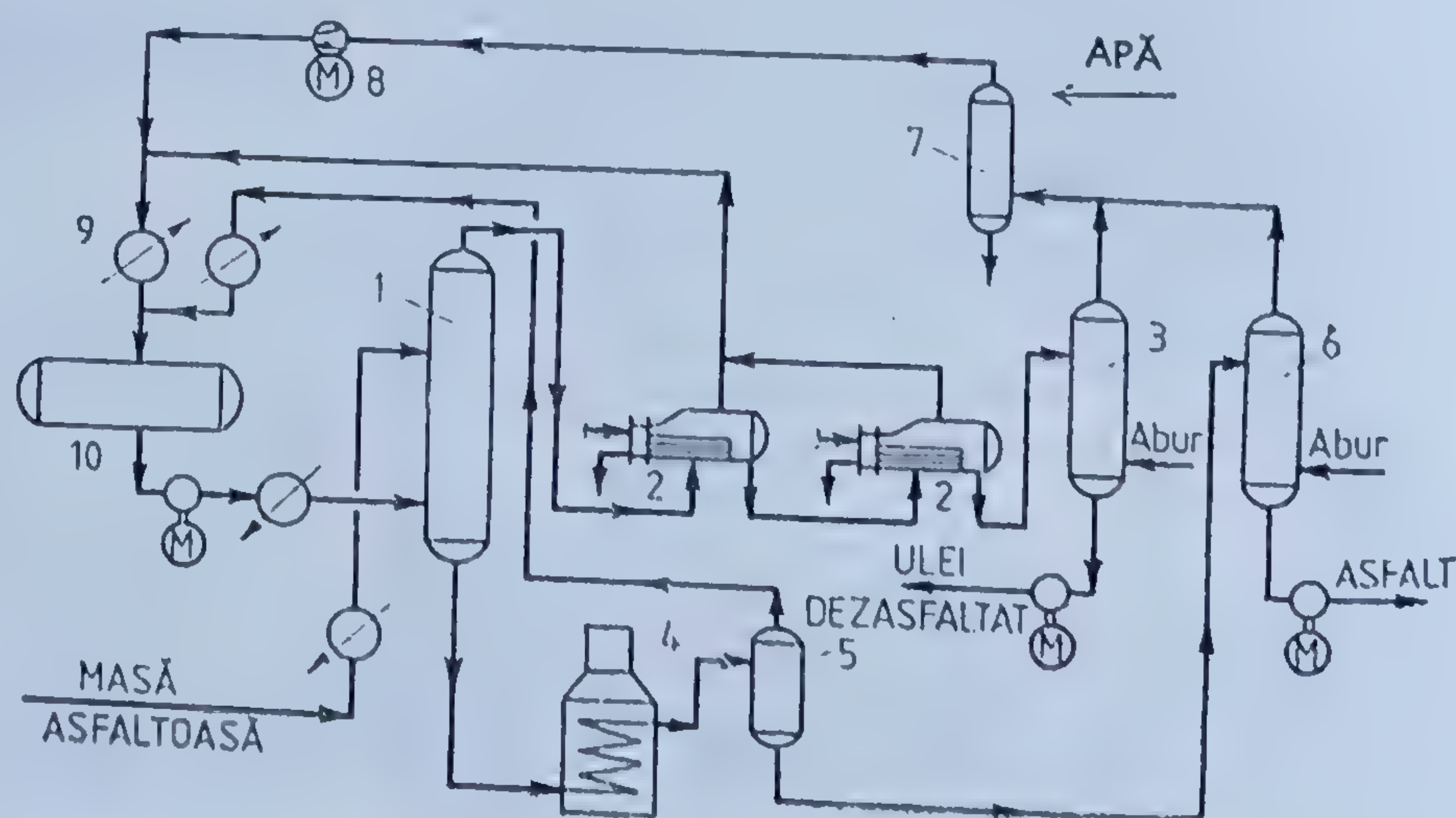


Fig. 5. Schema unei instalații de dezasfaltare cu propan:

- 1 — CDR; 2 — evaporatoare de propan;
- 3 — coloană de stripare pentru ulei;
- 4 — cuptor pentru faza asfalt; 5 — coloană de evaporare pentru faza asfalt;
- 6 — coloană de stripare pentru asfalt;
- 7 — condensator cu jet de apă; 8 — compresor; 9 — condensator; 10 — rezervor de propan lichid.

solul servește numai pentru lichefierea resturilor de propan provenite din cele două coloane de stripare, după contactul cu apă în condensatorul direct. Pentru a evita ridicarea presiunii în instalație, prin acumularea etanului și urmelor de metan pe care le-ar putea conține propanul, gazele necondensate sunt dirijate într-un condensator răcit prin evaporarea propanului lichid. Gazele necondensate aici sunt evacuate în conducta de gaze combustibile. În locul acestui răcitor se folosește uneori o coloană mică de fracționare, în care refluxul se formează prin evaporarea propanului. Pentru a preveni acumularea butanului și a hidrocarburilor mai grele, acestea sunt lichefiate într-un condensator intermediar al compresorului de propan, de unde sunt eliminate. Evaporatoarele pentru soluția de ulei și de bitum au formă cilindrică; corpul evaporatorului este prevăzut cu un fascicul de țevi în care se introduce abur pentru încălzirea soluției.

bător de căldură unde, prin ridicarea temperaturii, are loc a doua separare de fracția rășinoasă intermediară. Uleiul cu solvent se încălzește din nou. Solventul iese la vîrfurile vasului și este în continuare răcit la o temperatură sub temperatura critică, fiind apoi recirculat în proces (v. *Deme-talizare*).

Fracționarea în propan este un proces de extracție în două trepte aplicat industrial pentru producerea suplimentară a unui ulei mediu sau greu pe lângă uleiul rezidual și asfalt. Obișnuit, aceasta se realizează prin dezasfaltare cu două coloane: în prima se obține un ulei greu, iar soluția de asfalt cu propan, evacuată la baza coloanei, este tratată în cea de a doua cu o cantitate suplimentară de propan, la temperatură mai scăzută, obținînd un ulei mai greu (bright stock) și un asfalt tare. Fracționarea în propan se aplică obișnuit unui reziduu de vid mai ușor (long residue), care conține

Tabelul 2

Dezasfaltarea cu propan în coloană în contracurent a unor reziduuri de diferite proveniențe

Specificații	Irak	Pennsylvania	East Texas	Mid-Con-tinent (greu)	Iran	Țicleni C + Boldești C
<i>Reziduul</i>						
Densitate la 15,6°C	1,021	0,904	0,965	0,985	1,0078	0,9804
Viscozitate la 100°C, cSt	1050	47	110,2	368,2	—	237
Cocs Conradson, %	19,7	2,76	10,9	15,2	20,2	16,8
<i>Uleiul dezasfaltat</i>						
Randament, % vol.	34,1	83,7	63,9	54,0	45,3	38,5
Densitate la 15,6°C	0,932	0,895	0,912	0,920	0,9382	0,9150
Viscozitate la 100°C, cSt	38,1	30,4	23,3	31,8	40,4	19,0
Constanta viscozitate-densitate	0,854	0,809	0,836	0,840	0,860	0,843
Cocs Conradson, %	2,36	1,1	1,32	1,55	2,4	1,2
Culoare ASTM	8	4 1/2—	6	5—	—	—
<i>Asfaltul</i>						
Randament, % vol.	65,9	16,3	36,1	46,0	54,7	60,5
Densitate la 15,6°C	1,0673	1,0684	1,0583	1,0603	1,0793	1,0241
Punct de înmuiere, °C	62,8	—	73,9	81,1	84	60,5

Soluțiile de ulei și bitum se încălzesc pînă la temperatura necesară, vaporizîndu-se o anumită cantitate de propan. Propanul gazos se evacuează prin partea superioară a evaporatorului în răcitorul condensator. Concentrația propanului din soluția de ulei sau de asfalt scade, de exemplu, de la 0,85—0,65 pînă la 0,045—0,050. Dezasfaltarea cu propan este un proces răspîndit pentru obținerea uleiurilor viscoase cu parafinicitate ridicată. Acest proces servește și la prepararea unor materii prime adecvate pentru hidrotratare. Capacitatea maximă de prelucrare a unei instalații ajunge pînă la aproximativ 1 300 t/zi. În tabelul 2 sînt prezentate date referitoare la dezasfaltarea cu propan a unor reziduuri din diferite țări. Randamentul de ulei dezasfaltat variază deci în limite largi, în funcție de viscozitatea și natura materiei prime. În cazul reziduurilor din țările parafinoase cu conținut redus de substanțe rășinoase și asfaltoase, cum sînt cele de Pennsylvania, randamentul de ulei este peste 80%, în timp ce în cazul reziduurilor foarte asfaltoase poate scădea sub 40%. O modificare interesantă a procesului de dezasfaltare este extracția în condiții supercritice după un procedeu (ROSE — Residuum Oil Supercritical Extraction) în care solventul (pentan) se separă din soluția de ulei, fără vaporizare. Amestecul de ulei și 5—15 volume solvent este încălzit la temperatură și presiune ridicate. La bază, se separă o fază grea de asfalt, iar soluția de ulei trece într-un schim-

uleiul greu. Prin folosirea a trei coloane și a unui regim adecvat de temperaturi, se pot obține trei fracții de ulei și un asfalt cu punct de înmuiere mai ridicat. Dezasfaltarea cu propan se poate combina cu extracția cu fenoli pentru obținerea unor uleiuri viscoase, bine rafinate, în procedeu Duo-Sol (v. *Extracția lichid-lichid în prelucrarea țiclei*). Dezasfaltarea a fost completată în trecut cu rafinarea cu acid sulfuric în soluție de propan, operație avantajoasă înainte de apariția hidrofinării (hidrogenare catalitică).

Bibl.: Precup, I., Grigoriu, D., *Extracția cu dizolvanți*, în: *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, Suciu, G.C., Tuncescu, R.C., vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1974; Rădulescu, G. A., Ilea, M., *Fizico-chimia și tehnologia uleiurilor lubrifiante*, Ed. Tehnică, București, 1982.

DEZEMULSIONARE (sau rupere a emulsiei), separarea completă a unei emulsii în cele două faze constitutive. Procesul se desfășoară în două etape: în prima etapă are loc *flocularea* picăturilor dispersate, adică concentrarea lor în agregate în care fiecare unitate își păstrează identitatea; în sistem se va observa o accelerare a vitezei de cremare (diferența de densitate a agregatelor fiind destul de mare),

Iar în cazul emulsiilor suficient de concentrate se va remarcă și o creștere de viscozitate. În a doua etapă are loc *coalescența* picăturilor (v. *Coalescență*), adică unirea lor prin ruperea peliculelor care le separă și formarea unui număr mai mic de picături mari, ajungând în final să se formeze o singură mare picătură și, ca urmare, fazele se separă. Flocularea la emulsii diferă de procesele similare ale solilor hidrofobi formați din particule solide, prin aceea că particulele de ulei dintr-un agregat sînt separate printr-o peliculă de apă de cca 100 Å grosime. Bariera de potențial care împiedică contactul direct al suprafețelor este de origine electrostatică, ceea ce explică efectul concentrației electrolitului asupra grosimii peliculei. Deoarece cele două procese, flocularea și coalescența, apar consecutiv, viteza generală de rupere a emulsiei va fi dependentă de factorii care afectează procesul cel mai lent. La emulsiile diluate, viteza de d. este determinată de viteza de floculare. În cazul emulsiilor concentrate, factorii care afectează flocularea au mai mică importanță decât factorii care determină coalescența. Separarea fazei uleioase de cea apoasă depinde nu numai de interacțiunea dintre picături, dar și de ceilalți factori prevăzuți în ecuația Stokes (v. *Dispersare*). Cei mai importanți factori sînt: viscozitatea fazei continue, mărimea particulelor și sarcina de suprafață, deoarece ele controlează viteza de apropiere a particulelor una de alta. Procesul d. poate avea loc altă prin schimbarea proprietăților stratului dublu electric al particulelor, cît și prin folosirea substanțelor puternic tensioactive dezemulsionate. În principal, el este determinat de deplasarea agentului emulgator de la interfață de către agenți mai puternic tensioactivi, fenomen favorizat de creșterea temperaturii. În practică unele emulsii pot fi ușor distruse prin încălzire, adăos de electroliti, adăugarea unui solvent miscibil cu fiecare din cele două faze sau pe cale mecanică, altele — din contră — sînt rezistente și necesită adăugarea unei substanțe care să distrugă filmul agentului de emulsionare sau să producă inversarea fazelor.

Tehnicile de d. sînt de obicei clasificate, în funcție de natura lor, în: mecanice, chimice și electrice.

Tehnicile mecanice includ viteze mari de forfecare, încălzire, circulație contra curent, filtrare, centrifugare, supunere la vibrații sonice sau ultrasonice. În general, pe cale mecanică se realizează d. emulsiilor U/A. Astfel, smîntina se separă din lapte prin barbotarea unui gaz inert, iar formarea untului reprezintă un caz interesant de spargere prin agitare a unei emulsii de stabilitate medie. Procesul în sine constă în baterea smîntinei (care conține cca 36% grăsime), la o temperatură ceva mai scăzută (13...18°C), a cărei viscozitate crește datorită agregării particulelor de grăsime. Continuarea procesului de agitare conduce la spargerea emulsiei datorită schimbărilor care au loc în peliculele de protecție, schimbări premergătoare fazei de coagulare. Emulsiile stabilizate de proteine pot fi distruse prin agitare, încălzire sau degradare chimică. Emulsiile A/U pot fi distruse pe cale mecanică aplicînd tehnicile de circulație contra curent, separare gravitațională, încălzire, încălzire sub presiune sau centrifugare. De exemplu, în cazul emulsiilor de apă în țiței, stabilizate de prezența emulgatorilor naturali conținuți în țiței, emulgatori formați din substanțe asfaltice, rășinoase, acizi naftenici sau produși de reacție ai acestora cu sărurile metalelor dizolvate în apa de zăcămint, trebuie aplicate diferite procedee de spargere. Alături de procedeele chimice se folosesc și procedeele fizice care includ tratarea termică în instalații care lucrează sau la presiunea atmosferică sau la 3—4 atm, încălzire și centrifugare, încălzire și filtrare, trecerea printr-un strat de pămînt umectat cu ulei sau trecerea prin diafragme poroase. **D. chimică** se realizează în mod curent prin adăugarea în exces a unui solvent, distrugerea agentului de emulsionare prin precipitare, adăugarea unui agent de d. și agitare puternică, adăos de alcalii, acizi sau rășini schimbătoare de ion. De exemplu, o emulsie stabilizată de săpun este distrusă prin adăos de acid diluat. Separarea emulsiilor de tip A/U

se realizează prin adăugarea de săpunuri alcaline, detergenți solubili în apă sau electroliti de tipul sulfatilor. Adăugarea în exces de eter sau alcool etilic la o emulsie de tip U/A produce spargerea ei. O emulsie de benzen în apă, stabilizată cu gelatină, este distrusă prin adăugarea unei soluții de hidroxid de sodiu. Dacă hidroxidul se adaugă imediat după emulsionare, separarea benzenului începe brusc, dar dacă se adaugă după ce emulsia a îmbătrînit un timp oarecare, acțiunea hidroxidului este întîrziată. Există și agenți de d. specifici; astfel, formaldehida distruge emulsiile stabilizate de proteine, iar alcoolul pe cele de eter în apă.

Tehnicile electrice de d. implică aplicarea de curent de înaltă tensiune, curent alternativ sau continuu. În industria petrolieră acest procedeu este destul de răspîndit și se bazează pe coalescența particulelor de apă sub acțiunea curentului de înaltă tensiune (10 000—15 000 V) printr-un efect de electroforeză accelerat. Procedeele aplicate sînt de fapt procedee combinate și includ: filtrarea, evaporarea, aplicare de curent alternativ de înaltă tensiune, centrifugare și tratament chimic. Factorii care conduc la realizarea procesului de d. au mai fost grupați după modul lor de acțiune.

D. este o operație de mare importanță pentru unele industrii și uneori este însoțită de fenomenul de cecimare sau de inversarea fazelor. Altcori, este de dorit realizarea unei emulsii semistabile.

Bibl.: Becher, P., *Emulsions. Theory and Practice*, Reinhold Publ. Corp., New York., ed. II, 1966; Bennett, H., *Practical emulsions*, Chemical Publ. Co. Inc., New York, 1968.

DEZINCARE, fenomen de coroziune selectivă avînd la bază micro- sau macropile galvanice. Se observă la aliaje Cu—Zn (alamă) cu un conținut de Cu < 80%; aliajele avînd un conținut de Cu > 80% nu se corodează pe această cale. Zona corodată prin d. se distinge prin culoarea roșietică datorată cuprului, care a rămas nealiat (mai rar) sau redepus (mai frecvent). Acesta din urmă provine de pe urma depolarizării; adatomii (adionii) mobili difuzează superficial și recrystalizează într-o structură ce amintește cuprul electrodepus. Masa poroasă care rezultă după atacul corosiv nu mai posedă proprietățile mecanice ale alamei. Zincul, metal bazic, este anod, se oxidează, iar cuprul, mai nobil servește la reducerea oxigenului dizolvat în mediul corosiv (catod). Atacul este bine localizat pe suprafața aliajului, dar se poate prezenta și sub formă de strat, mai mult sau mai puțin uniform (d. uniformă sau în strat). Forma localizată (dopuri) este favorizată de medii neutre, alcaline sau slab acide și de un conținut redus de zinc (de exemplu 30%), pe cînd forma de strat este favorizată de medii puternic acide și conținut mai ridicat de zinc (metal Muntz, 40% Zn). Alături de cele două tipuri de atac (local și în strat), d. poate avea loc și intercrystalin, cauzînd fragilizarea și reducînd aderența depunerii (de alamă). Alamele bogate în zinc prezintă structură granulară bifazică (α , cu mai puțin zinc — 35% — și β , cu mai mult zinc — 40%). La acestea atacul prin d. are loc în două etape; cea dintîi se corodează faza β . D. se întîlnește în medii corosive lichide stagnante sau cu deplasare lentă și este accelerată de apariția pililor de concentrație (aerare diferențială) și de ridicarea temperaturii. Este întîlnită frecvent în apă proaspătă sau salină în domeniul de pH cuprins între 5 și 8 și este de tipul localizat. D. se combate prin curățire (chimică sau mecanică), mărind viteza de mișcare a lichidului (apei) și menținînd temperatura coborîtă. Adaosuri mici (0,02—0,05%) de Sb, As și P au efecte favorabile ovinind d. alamelor α ; pentru alamele β , adaosul de P nu este salutar. Acțiunea s-ar explica prin formarea unor pelicule protectoare. Coroziunea selectivă este foarte generală și se întîlnește și la alte aliaje decât alamele. Astfel, în aliajele Cu—Al, se observă o dezaluminare, în aliajele Ag—Cu și Au—Cu o decuprare, în aliajele Cu—Ni, o denichelare, o deargintare în aliajele Au—Ag, o destanare în aliajele Pb—Sn, V. și *Coroziune*.

DEZINTEGRARE RADIOACTIVĂ, proces specific substanțelor radioactive (radionuclizilor) de transformare a nucleelor acestora în nuclee ale altor elemente (nuclizi sau radionuclizi) diferite din punct de vedere fizic și chimic de elementul inițial și în care nucleele care se dezintegrează emit radiații electromagnetice (α , γ) și/sau corpusculare (α , β^- , β^+).

Legea d.r. În natură există specii atomice (nuclizi sau izotopi) caracterizate prin anumite valori ale numărului atomic Z , masei atomice A și numărului de neutroni din nucleu $N = A - Z$. Astfel, există nuclizi care au Z și N (numărul de protoni, și respectiv, de neutroni) par-par, par-impair, impar-impair, impar-par. Nuclizii ale căror nuclee posedă un exces de neutroni față de raportul N/Z optim care le asigură stabilitatea sau au un deficit de neutroni, devin instabili și suferă o d.r. beta (β^- sau β^+) sau o tranziție de captură electronică, de pe cea mai apropiată orbită de nucleu, orbita K . Nuclizii situați spre sfârșitul sistemului periodic al elementelor, de asemenea, au tendințe de instabilitate prin aceea că expulzează particule α din nucleu (emisii α) sau suferă o fisiune spontană (o fragmentare în două fragmente asimetrice). De aceea în natură nu se găsește nuclizi (naturali) cu $Z > 94$. Neutronul este o particulă instabilă, iar excesul de neutroni într-un nucleu provoacă, de la sine, o tranziție ${}^0_1n \rightarrow {}^1_1p + e^- + \bar{\nu} + \Delta m(1,00866 \rightarrow 1,00727 + 0,00055 + 0 + 0,00076)$ în care diferența de masă $\Delta m = 0,00076$ u.a.m. (unități atomice de masă) se repartizează conform relației $\Delta E = c^2 \Delta m$, ca energie cinetică a particulelor rezultate din această tranziție, în special, electronul și neutronul. Tranziția inversă ${}^1_1p \rightarrow {}^0_1n$, în stare liberă, nu este posibilă decât numai la protonii intranucleari, care dispun de energia de excitație a întregului nucleu și, ca atare ($m_n - m_p + m_0$) devine > 0 , deoarece protonul liber este o particulă stabilă. Emisia de particule de către nucleele radioactive, adică dezintegrarea lor, are loc după o lege statistică

$$dN = -\lambda N dt \quad (1)$$

care, după integrare, devine:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

sau, simplu $N = N_0 e^{-\lambda t}$, în care: $N(t)$ este numărul de nuclee rămase nedezintegrate după un timp t ; N_0 — numărul inițial al nucleelor radioactive; λ — constanta radioactivă (probabilitatea de dezintegrare a unui nucleu în unitatea de timp). Din relația (2) rezultă că numărul N de nuclee nedezintegrate scade exponențial în raport cu timpul t . În practică, în locul constantei radioactive λ se folosește o mărime care exprimă perioada de înjumătățire sau timpul de înjumătățire notată $T_{1/2}$, în care numărul de nuclee scade la jumătate, adică $N = N_0/2$. Între $T_{1/2}$ și λ există relația:

$$T_{1/2} = \frac{0,69315}{\lambda} \quad (3)$$

dat fiind că

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}} \text{ sau } \ln 1/2 = -\lambda T_{1/2}$$

iar

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,69315}{\lambda}$$

Uneori se folosește și termenul de *durată medie de viață*, notată cu T_m , care este o durată ceva mai lungă decât $T_{1/2}$, fiind egală cu $1/\lambda$. Din legea d.r. se poate obține prin diferențiere viteza de dezintegrare sau activitatea λ (în SI unitatea se notează cu A și se măsoară în Becquerel, 1 Bq =

= 1 dezintegrare/s) adică scăderea numărului de nuclee, dN , raportată la intervalul de timp, dt :

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\lambda t} \quad (4)$$

unde $A_0 = \lambda N_0$. Până recent, activitatea unei surse se măsura în Curie (Ci) și submultipli săi. 1 Curie = $3,7 \cdot 10^{10}$ dezintegrări/s, ceea ce echivalează cu numărul de dezintegrări α produse într-un gram de radu (1 Ci = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq).

Echilibrul radioactiv. Se consideră dezintegrarea unui radionuclid N_1 care duce, în final, la formarea unui alt radionuclid N_2 . Numărul nucleelor radionuclidului N_1 scade prin dezintegrare conform ecuației:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1 \text{ sau } N_1 = N_{1,0} e^{-\lambda_1 t} \quad (5)$$

iar concomitent se formează radionuclidul N_2 , care fiind și el radioactiv suferă la rândul lui o dezintegrare cu o viteză diferită de cea a lui N_1 :

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_{1,0} e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 N_2 \quad (6)$$

Prin integrarea ecuației (6) se obține:

$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_{2,0} e^{-\lambda_2 t} \quad (7)$$

Interpretând relația (7), în funcție de raportul perioadelor de înjumătățire $T_{1/2}(1)$ și $T_{1/2}(2)$ se disting trei cazuri: — Cînd $\lambda_1 < \lambda_2$, adică cînd nuclidul-părinte N_1 are o viață mai lungă decât a nuclidului-fiică, se obține un echilibru tranzient caracterizat prin aceea că radionuclidul-fiică N_2 se dezintegrează aparent cu un timp de înjumătățire apropiat de cel al radionuclidului N_1 .

$$\lim_{t \rightarrow \infty} N_2 = \frac{\lambda_1 N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 t} \quad (8)$$

Timpul maxim t_{max} în care concentrația nucleelor N_2 atinge valoarea maximă este dat de relația:

$$t_{max} = \frac{2,303}{\lambda_2 - \lambda_1} \log \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \text{ sau } \frac{T_{2,1/2}}{T_{1,1/2} - T_{2,1/2}} = \text{const} \quad (9)$$

Pe această relație se bazează lucrul cu generatori de radioizotopi, folosiți cu mult succes în medicina nucleară.

— Cînd $\lambda_1 \ll \lambda_2$ înseamnă că nuclidul-părinte are o viață foarte lungă și echilibrul radioactiv după ce se stabilește, după un timp egal cu $10 T_{2,1/2}$, se păstrează constant timp de secole, de unde și denumirea de *echilibru secular*. Avînd în vedere că termenul $e^{-\lambda_1 t}$ este

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{N_{2,\infty}}{N_{1,0}} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \approx \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \approx \text{const} \quad (10)$$

În acest caz $N_1 = N_2 = \text{const}$ și deci cantitatea de nuclid N_2 format care coexistă cu N_1 rămîne constantă, atîta timp cît se poate considera constantă cantitatea de nuclid generator N_1 .

— Cînd $\lambda_1 > \lambda_2$ înseamnă că radionuclidul-părinte N_1 (generator) are o viață mai scurtă decât a radionuclidului-fiică N_2 , ceea ce nu poate duce la stabilirea unui echilibru radioactiv, dat fiind că în acest caz raportul N_2/N_1 tinde spre ∞ , deoarece numitorul tinde spre zero mai repede decât

numărătorul, când t tinde de asemenea spre ∞ . Ecuația caracteristică acestui caz este:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot \frac{e^{-\lambda_1 t}}{e^{-\lambda_2 t}} \quad (11)$$

Coexistența mai multor radionuclizi genetice legați. Există foarte multe cazuri în practică când într-o substanță radioactivă, fie naturală sau radioactivată, într-un reactor nuclear sau într-un accelerator de particule, se formează mai mulți radionuclizi datorită unor reacții nucleare în serie sau a unui șir de d.r.

$$N_1 \rightarrow N_2 \rightarrow N_3 \rightarrow \dots \rightarrow N_{k-1} \rightarrow N_k$$

Cantitatea de radionuclid N_k formată la timpul t , se poate calcula cu ajutorul relației:

$$N_k = S_k + S_{k-1} + \dots + S_3 + S_2 + S_1 \quad (12)$$

unde

$$S_k = N_{k,0} e^{-\lambda_k t}; \quad S_{k-1} = \lambda_{k-1} N_{k-1,0} \left[\frac{e^{-\lambda_{k-1} t}}{\lambda_{k-1} - \lambda_k} + \frac{e^{-\lambda_k t}}{\lambda_{k-1} - \lambda_k} \right]$$

$$S_1 = \lambda_{k-1} \lambda_{k-2} \dots \lambda_2 \lambda_1 N_{1,0} \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_k - \lambda_1)(\lambda_{k-1} - \lambda_1) \dots (\lambda_2 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_k - \lambda_2)(\lambda_{k-1} - \lambda_2) \dots (\lambda_1 - \lambda_2)} + \dots + \frac{e^{-\lambda_k t}}{(\lambda_{k-1} - \lambda_k)(\lambda_{k-2} - \lambda_k)(\lambda_1 - \lambda_k)} \right]$$

În cazul cel mai simplu, când $N_{k,0} = N_{k-1,0} = \dots = N_{2,0} = 0$, atunci toți termenii S sînt egali cu zero, cu excepția lui S_1 care interesează ca produs final.

Dezintegrarea alfa. Mecanica clasică a formulat ca imposibilă dezintegrarea α a nucleelor radioactive, prin aceea că bariera de potențial existent în jurul nucleului nu permite ieșirea sau intrarea unei particule încărcate pozitiv (cum sînt particulele α , pozitronii, protonii, deuteroni etc.), din sau în nucleu, decât numai peste această barieră; pentru a învinge acest potențial de repulsie, particula respectivă trebuie să posede o energie totală mai mare decât energia de potențial nuclear. Ori, acest lucru nu este conform cu realitatea (v. *Barieră de potențial nuclear*), deoarece dezintegrarea α totuși are loc la un mare număr de nuclee. Posibilitatea teoretică a dezintegrării α a fost formulată cu ajutorul mecanicii cuantice care prevede că microparticulelor în mișcare li se asociază o mișcare ondulatorie sub formă de unde de Broglie, notate cu simbolul Ψ în ecuația Schrödinger, care descrie mișcarea unei microparticule într-un câmp de potențial

$$\Delta \Psi + \frac{4\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi = 0 \quad (13)$$

unde Δ este operatorul lui Laplace

$$\Delta = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$$

m — masă redusă definită în cazul dezintegrării α prin relația

$$m = \frac{m_\alpha m_k}{m_\alpha + m_k}$$

m_α fiind masa particulei α ; m_k — masa restului nucleului; E — energia totală; U — energia potențială a particulei α

în raport cu restul nucleului, iar diferența $(E - U)$ — energia cinetică a particulei α . Conform acestei teorii bariera are locuri de transparență și, în anumite condiții, o particulă α (sau oricare alta) poate străbate bariera de potențial nuclear, deci, ea trece nu pe deasupra, ci prin barieră, ca printr-un tunel, de unde și denumirea acestui efect, *efect de tunelare* sau, simplu, *efect tunel*. Prin dezintegrarea α a unui radionuclid, din nucleul lui are loc o emisie de nuclee de heliu ${}^4_2\text{He}$ compuse, fiecare, din doi protoni și doi neutroni, care poartă numele de *particule α* . Particulele α emise posedă energii cinetice diferite, în funcție de natura radionuclidului emițător, cuprinse între 4 și 8 MeV, sub formă de spectru discret însoțit în multe cazuri și de un spectru de radiații γ . În funcție de structura lor, spectrele de radiații α se pot caracteriza astfel: a) sînt spectre discrete de linii, adică particulele α au energii discrete; b) au o structură fină când dezintegrarea α este însoțită și de o emisie de radiații γ . Între energiile grupurilor de structură fină și energiile cuantelor γ există, în acest caz, relații cantitative bine definite, prin aceea că emisia de cuante γ este consecutivă actului de dezintegrare α și că această emisie aparține nucleului derivat; c) când tranziția α nu este însoțită de o emisie de radiații γ , radiațiile α formează un grup monocinetic unic. Cu excepția a câtorva radionuclizi, dezintegrarea α este caracteristică nucleelor cu $Z > 82$ între care, în special, nucleizii cuprinși în seriile radioactive naturale: seria uraniului, seria actino-uraniului și seria toriului, precum și cei cuprinși în seria neptuniului formată din radionuclizi artificiali, dintre care mai importanți sînt: ${}^{239}\text{Pu}$, ${}^{240}\text{Pu}$, ${}^{241}\text{Pu}$, ${}^{237}\text{Np}$ și ${}^{233}\text{U}$. Prin dezintegrarea α se produce o scădere cu două unități a numărului atomic Z și o scădere cu 4 unități a numărului de masă A (fig. 1). Radiațiile α , datorită energiilor și a sarcinii electro-

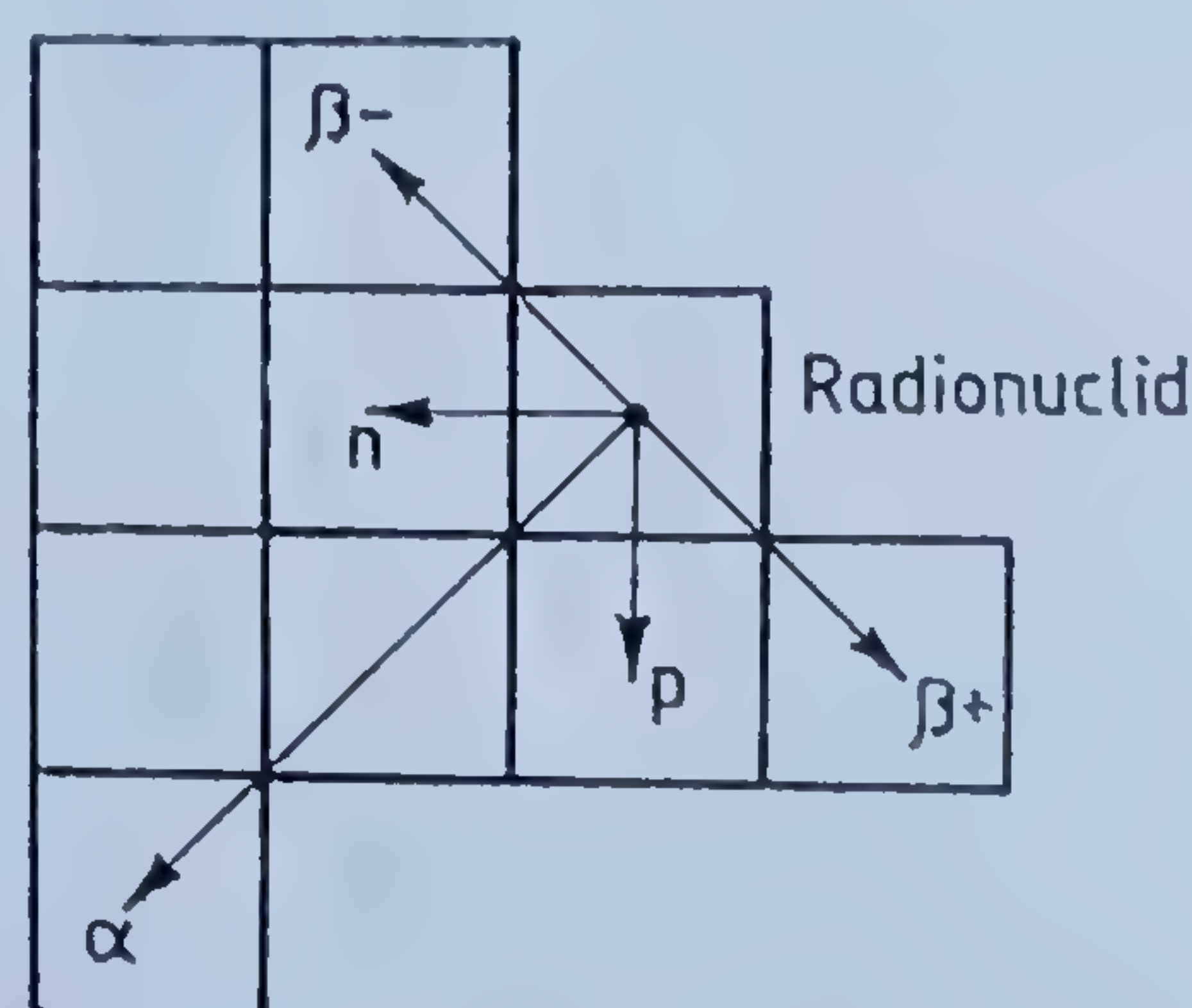


Fig. 1.

statice mari pe care le posedă au o mare capacitate de ionizare a mediului prin care trec. Astfel, în parcursul lor prin primul strat de aer cu o grosime de ≈ 1 mm radiațiile α produc cea 2 000 perechi de ioni, iar la sfârșitul parcursului lor, când acestea sînt absorbite total au produs cea 6000 perechi de ioni. Parcursul liber R al particulelor α este o mărime definită pentru fiecare material și între aceasta și energia particulelor sau viteza există relații bine stabilite: — pentru aer:

$$R_0 = 0,318 E^{3/2} = 8,08 \cdot 10^{-28} p^2 \quad (14)$$

unde: E este energia, MeV; v — viteza, cm/s; R_0 , cm; — pentru două medii cu densități d și mase atomice A diferite:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{d_2}{d_1} \left(\frac{A_1}{A_2} \right)^{1/2} \quad (15)$$

— pentru un amestec de gaze la presiune de 1 atm și 15°C parcursul R în comparație cu R_0 (aer):

$$R = 0,00032 R_0 \frac{A^{1/2}}{d_1} \quad (16)$$

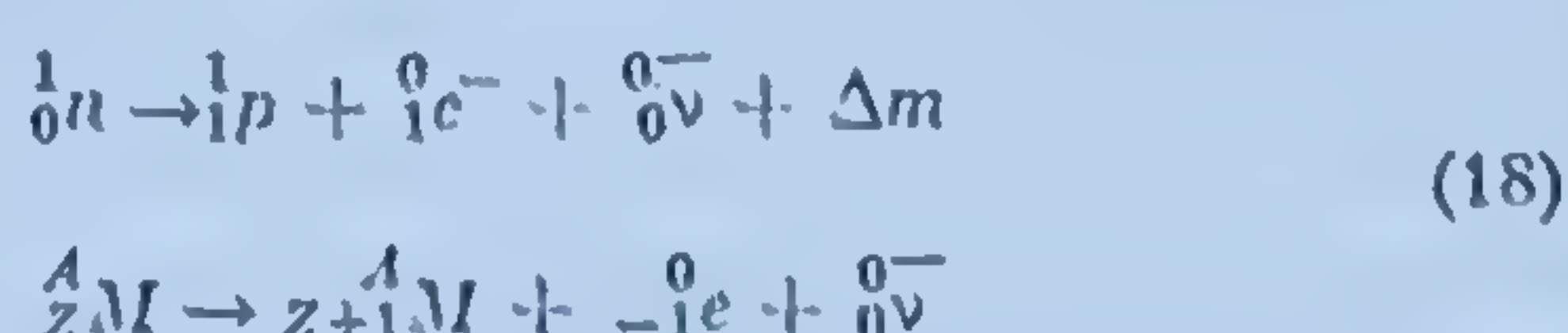
În care masa atomică a aerului se consideră 14,4:

— viteza de dezintegrare α (constanta radioactivă) funcție de valorile parcursului liber R a particulelor α emise se exprimă prin relația Geiger-Nuttall:

$$\ln d = a + b \ln R \quad (17)$$

a și b fiind constante caracteristice pentru fiecare serie radioactivă.

Dezintegrarea beta (β^- , β^+) și captura K . Neutronul liber este radioactiv având o perioadă de înjumătățire de aproximativ 10,5 min. Tendința de a destabiliza nucleul este neutralizată printr-un schimb continuu de mezonii — π (pioni) în nucleu între nucleoni (protoni și neutroni), ducând nu numai la stabilizarea nucleului, ci și a neutronilor înșiși. Acest schimb de pioni virtuali reprezintă forțele nucleare. Nucleele care posedă un exces de neutroni suferă un proces de dezintegrare β^- conform reacției (18):



Acest proces mărește numărul atomic Z cu o unitate, menținând neschimbat numărul de masă A . Când nucleele au un deficit de neutroni față de raportul optim suferă o dezintegrare β^+ :



Săptămă ce determină scăderea lui Z cu o unitate, lăsând neschimbat numărul de masă A . În dezintegrările β^- și β^+ , energia se repartizează statistic asupra produsilor de reacție și spectrul radiațiilor β este continuu. Conform teoriei cimpului mezonici a lui Yukawa, tranzițiile β constau din două faze: în prima fază are loc emisia (virtuală) a unui mezon încărcat care, în faza a doua, se dezintegrează cu generare de electroni și neutrini. În afară de tranzițiile menționate prin ecuațiile (18) și (19) dezintegrarea β mai poate lua o a treia formă denumită captura electronică (CE) sau *captura K*. Aceasta se explică astfel: dacă energia unei transformări radioactive a unui nucleu cu deficit de neutroni este mai mică decât 1,02 MeV (energia echivalentă sumei maselor de repaus a unui electron și a unui pozitron), atunci nu se poate emite un pozitron (relația (19)) și pentru ca să aibă loc o stabilizare a nucleului, nucleul captează un electron de pe stratul cel mai apropiat, deci stratul K , iar excesul de energie este eliberat sub formă de radiații X caracteristice noului nucleid format, precum și de electroni cu energii comparabile cu ale radiațiilor X , denumiți electroni Auger. În urma procesului de captură K are loc o scădere cu o unitate a numărului atomic Z , rămânând neschimbat numărul de masă A . Dezintegrarea β poate fi produsă și în mod artificial prin reacții nucleare în reactoarele nucleare sau în acceleratoarele de particule încărcate. Astfel, prin bombardarea cu neutroni a unor nuclee, în reactorul nuclear, are loc formarea de nuclee cu un exces de neutroni care suferă o dezintegrare β^- (relația (18)), iar prin bombardarea unor nuclee cu particule încărcate, de exemplu cu protoni, are loc formarea unor nuclee cu deficit de neutroni care suferă o dezintegrare β^+ (relația (19)).

Dezintegrarea gamma (γ). În procesul de dezintegrare γ , nucleul aflat într-o stare excitată din punct de vedere energetic, trece spontan în stări inferioare de excitație sau în

starea fundamentală, adică la nivelul de energie cel mai jos posibil în condițiile date. Urmare a acestor treceri de la niveluri superioare de energie la niveluri inferioare sau la nivelul fundamental, excesul de energie al nucleului este eliberat sub formă de *cuante* γ (fotoni). Energia de dezintegrare γ este distribuită majoritar cuantelor γ (E_γ) și o mică parte din aceasta, care, în general, este de ordinul 10^{-2} — 10^{-3} eV, o prelau nucleele de recul. Energiile fotonilor γ emiși sînt *discrete*, corespunzînd diferențelor între nivelurile energetice nucleare, în mod similar cazului cînd atomii emit sau absorb energii luminoase corespunzînd diferențelor între nivelurile energetice electronice. Spre deosebire de energiile corespunzătoare legăturilor chimice care se măsoară în electron-volți (eV), energiile fotonilor α emiși la dezintegrarea γ , corespunzînd forțelor nucleare se măsoară în milioane de electron-volți (MeV), fiind incomparabil mai puternice. Aproape toate nucleele-fică rezultate din diferite dezintegrări nucleare α , β , sînt și emițătoare γ deoarece acestea formează, în majoritatea lor, stări energetice excitate și nu numai în starea fundamentală. Energia fotonilor γ rezultați din dezintegrarea β este de ordinul pînă la 0,5 MeV, pe cînd cea a fotonilor emiși după dezintegrarea β este de ordinul 2—2,5 MeV. În unele cazuri energia de excitație a nucleului nu se transmite fotonilor γ care ar trebui să fie emiși, ci se transmite unui electron de pe orbitele atomice apropiate de nucleu, K sau L , avînd ca rezultat o emisie de electroni de pe aceste straturi atomice. Acest proces nuclear se numește *conversia internă* (C.I.). Electronii de conversie internă, spre deosebire de electronii dezintegrării β^- , au un spectru discontinuu cu energii discrete care sînt egale cu ale fotonilor minus energia de legătură a electronilor în straturile respective. Timpul în care un nucleu se află în stare de excitație este de ordinul $\leq 10^{-13}$ s, dar există nuclee la care acest timp este de ordinul secundelor, orelor, anilor sau chiar mililor de ani. Aceste stări se numesc *metastabile*, iar nucleul respectiv este denumit *izomer* și, aparent, poartă în sine proprietăți a două nuclee. La dezintegrarea γ energia de excitație a nucleului E_{ex} , așa cum s-a arătat, este eliberată sub formă de cuante γ , ce posedă o energie E_γ de ordinul 0,5—2,5 MeV, și parțial sub formă de energie cinetică a nucleelor de recul E_r de ordinul 0,01—10 eV, ceea ce înseamnă că $E_\gamma \neq E_{ex}$. Datorită acestui fapt, în general, cuantelor γ emise din nucleu nu pot produce, din punct de vedere energetic, un proces invers, adică de reexcitație a aceluiași nucleu. Totuși, în anumite condiții, cînd nucleele se comportă ca niște rețele cristalografice, la temperaturi foarte joase, poate avea loc un proces de emisie și absorbție a cuantelor γ fără recul ($E_r \approx 0$). În acest caz este posibilă absorbția la rezonanță a cuantelor γ de către nuclee. Acest fenomen se numește *efect Mössbauer* și permite măsurarea energiei cu mare precizie. Pe lângă procesele de dezintegrare α , β și γ amintite, mai există și alte procese care decurg din legea d.r., unele descoperite în ultimii ani, ca de exemplu: fisiunea spontană a nucleelor grele, emisia de neutroni întîrziată, radioactivitatea protonică, emisia de protoni întîrziată, radioactivitatea diprotonică întîrziată și radioactivitatea dineutronică întîrziată.

Fisiunea spontană este procesul prin care nucleele grele cu $Z \geq 90$ (Th, Pu, U, Np, Pu etc.) suferă o fragmentare de la sine (*spontan*) în două jumătăți, aproape egale, cu raportul maselor $M_1 : M_2 = 2 : 3$. În acest proces nuclear se eliberează o cantitate uriașă de energie (cea 200 MeV) și care rezultă din diferența sumei maselor nucleelor inițiale (care este mai mare) și cea a nucleelor rezultate după fisiunea spontană (care este mai mică).

Emisia de neutroni întîrziată este un proces în cascade și constă din două etape succesive. În prima etapă are loc o dezintegrare β , în care nucleul-fică se formează într-o stare de înaltă excitație (energia de excitație depășește energia de legătură a neutronului). În etapa a doua are loc emisia neu-

DEZINTEGRATOARE

tronului din nucleul-fică. Dat fiind că emisia neutronului poate avea loc numai după ce a avut loc dezintegrarea β , acești neutroni se numesc neutroni întârziați. Emisia de neutroni se caracterizează prin același timp de înjumătățire (perioadă de dezintegrare) ca cel al dezintegrării β , act ce precedă actului de emisie a neutronilor întârziați. Neutronii întârziați joacă un rol deosebit în controlul și dirijarea reacției nucleare de fisiune în lanț (reactoare nucleare).

Radioactivitatea protonică este procesul prin care are loc o emisie de protoni din nucleu în starea fundamentală. Acest tip de dezintegrare se observă și este caracteristic nucleelor elementelor obținute artificial, care posedă un mare deficit de neutroni. Pentru prima dată radioactivitatea protonică a fost observată în 1982 la nucleul $^{151}_{71}\text{Lu}$, al cărui nucleu conține cu 24 neutroni mai puțin decât izotopul său stabil $^{175}_{71}\text{Lu}$. În mod similar cu procesul de emisie a neutronilor întârziați are loc și procesul de emisie de protoni întârziați. În acest caz prima etapă o constituie dezintegrarea β^+ , cu formarea nucleului-fică, după care, în etapa a doua, are loc emisia unui proton (întârziat) din nucleul supraexcitat. Când nucleul este supraincercat cu protoni și se află la granița stabilității sale protonice poate avea loc emisia a doi protoni întârziați și, ca atare, se observă o radioactivitate diprotonică, prevăzută teoretic ca posibilă, în 1960, de V.I. Goldanski și dovedită experimental în 1983. În principiu, conform teoriei, emisia în cascadă a doi protoni este posibilă atât din nucleele aflate în stare supraexcitată, cât și în stare fundamentală. În mod similar a fost descoperită în 1979 radioactivitatea dineutronică întârziată.

Bibl.: Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1976; Balaban, A. T., Gălățeanu, I., Georgescu, Gh., Simionescu, Lăgia, *Compuși marcați și radiofarmaceutici cu aplicații în medicina nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1979; Idem, *Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals Applied in Nuclear Medicine*, Ed. John Wiley, Chichester, New York, Toronto, Brisbane, Singapore, Ed. Academiei R. S. România, București, 1986.

DEZINTEGRATOARE, utilaje care servesc la mărunțirea prin lovire și forfecare a materialelor fibroase și casante, dar nu prea dure. Mărunțirea se poate face pînă la griș sau pulbere. De asemenea se folosesc și ca spălătoare mecanice, care măresc eficacitatea de purificare prin îmbunătățirea contactului gaz-lichid cu ajutorul unor suprafețe în mișcare

rapidă. După modul în care se face mărunțirea, prin lovire, forfecare sau în curenți secționari, cu unul sau două rotoare, cu sortarea materialului etc., d. au diverse forme constructive (fig. 1).

D. se construiesc principal din două discuri montate față în față la o anumită distanță, pe două axe orizontale în prelungire, așezate într-o carcasă. Discurile paralele au montate în cercuri concentrice alternînde, tije din oțel dur. Alimentarea se face axial, iar evacuarea produsului măcinat (uneori și sortat) se face periferic. Când se rotește ambele discuri (în sensuri opuse) utilajul este numit convențional d., iar cînd se rotește numai unul din discuri se numește dismembrator. Există și alte forme constructive, cu un singur rotor cu paleți radiali, care creează curenți secționari cu nervurile montate pe carcasă, sau altele cu spațiul de măcinare în V, cu sortarea materialului măcinat etc. D. prezentat în fig. 2 este format din doi arbori orizontali în prelungire, susținuți fiecare pe cîte două lagăre și antenași, fie cu electromotoare, fie prevăzuți cu șaibe pentru curea. La capetele celor doi arbori sînt montate două discuri paralele, pe care sînt fixați în cercuri concentrice alternînde, tije (știfturi) din oțel dur, astfel încît tijele unui disc se rotește în sens contrar între tijele celuilalt disc. Distanța între tije este descrescătoare de la centru spre exterior. Unul din discuri are o deschidere centrală, pentru alimentarea cu materialul care trebuie măcinat. D. este închis într-o carcasă metalică rezistentă, care are o pilnie de alimentare montată axial și o deschidere în partea de jos pentru evacuarea produsului măcinat. În vederea curățirii tijelor, a înlocuirii lor, a variației numărului de tije și chiar a unor rînduri de tije, una din jumătățile carcsei d. se poate deplasa, sau la unele tipuri se poate deschide ca o ușă. Viteza periferică a discurilor poate atinge peste 40 m/s. Un cuțit servește pentru curățirea tijelor interioare, cînd materialul este lipicios, și pentru mărunțirea prealabilă a bucăților mai mari, care nu intră între tije. Rezistența aerului consumă o mare parte — uneori aproape jumătate — din puterea necesară pentru antrenare. Morile de acest tip sînt indicate pentru măcinarea sării, cărbunilor, cretei, turbei, turtelor oleaginoase etc. Materialul care se alimentează trebuie trecut peste un separator magnetic, care să oprească intrarea metalelor în d. și de asemenea să se evite pătrunderea materialelor cu duritate ridicată, pentru a evita distrugerea tijelor. În tabelul 1 sînt prezentate

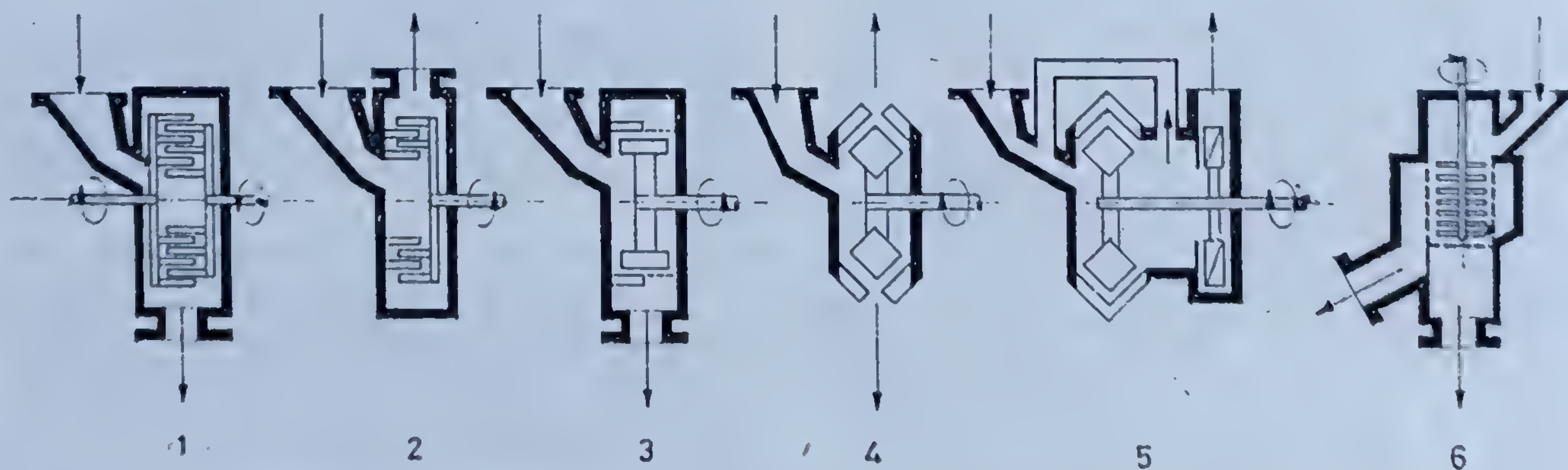


Fig. 1. Diverse forme constructive de dezintegratoare:

- 1 — dezintegrator cu două discuri cu tije, cu sensuri de rotație opuse; 2 — dismembrator cu un disc rotativ; 3 — dezintegrator cu rotor cu paleți radiali și nervuri pentru crearea unor curenți secționari; 4 — dezintegrator cu spațiul de măcinare în V; 5 — același utilaj cuplat cu un elisor și recircularea materialului cu granulație neconformă; 6 — dezintegrator cu ax vertical și descărcare diferențială (duală).

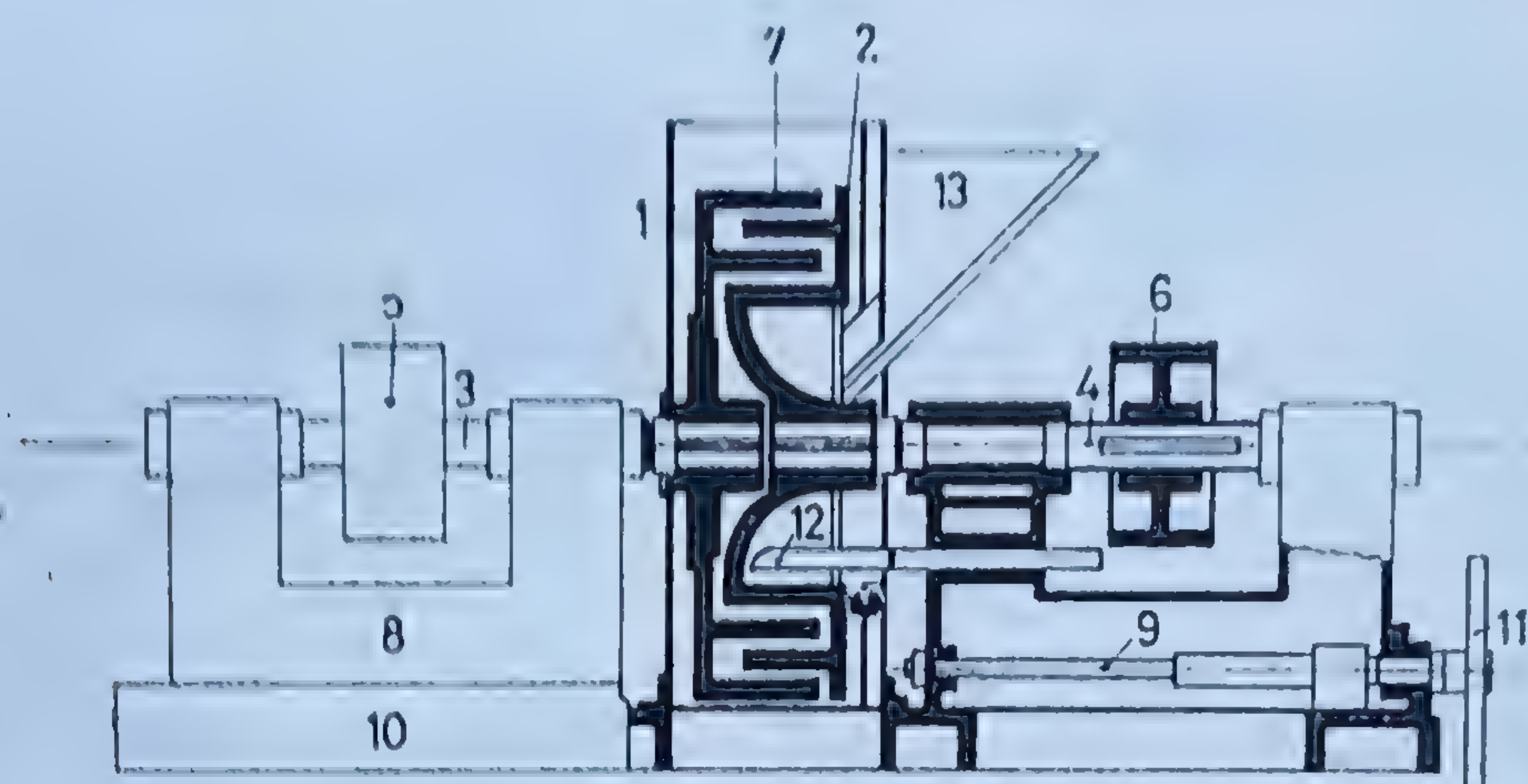


Fig. 2. Dezintegrator cu două discuri cu lije, cu sensuri de rotație opuse;
1, 2 — discuri; 3, 4 — arbori; 5, 6 — roți de transmisie; 7 — lije din oțel dur; 8 — susținător de lagăre; 9 — susținător de lagăre, deplasabil; 10 — postament; 11 — roata pentru deplasarea susținătorului; 12 — cușă; 13 — plăcuțe de încălzire.

Tabelul 1

Dezintegratoare

Pute- rea kW	Producția t/h	Greutatea t	Mărimea înălțată maximă mm	Diametrul exterior mm	Turația rot/min
5	2	1,2	30	600	1000
7	3,5	1,8	40	800	750
10	5	2,6	50	1000	600
12	8	3,6	60	1200	500
22	12	5,5	70	1500	400

* pentru material moale, produs grăș.

principalele caracteristici ale unor d. folosite în mod curent. D. moderne de tip „Contraplex” pot măcina până la o dimensiune a particulelor de 5 μ , substanțe care conțin grăsimi, ea și pe cele sensibile la temperatură, materiale lipicioase, pigmenți ș.a. Pentru intensificarea răcirii, aceste d. au fixate pe discurile cu lije și palete de ventilator care aspiră aerul rece cu care se răcește produsul măcinat (fig. 3). Aceste tipuri de d. au camera de măcinare mărită mult față de discurile cu lije, iar rotațiile inverse ale celor două discuri pot fi egale sau diferite. Pentru reglarea mărimii particulelor măcinate, se poate acționa asupra debitului de măcinat și asupra turației. De asemenea, lungimea și forma tijelor, repartizarea tijelor pe suprafața discului pot optimiza funcționarea d., funcție de materialul care trebuie măcinat. Aceste d. sunt foarte compact construite, au o producție de 70—6000 kg/h și necesită energie de măcinare, funcție de sarcină (tabelul 2). D. cu două discuri cu lije, dintre care numai unul este mobil, se construiesc similar cu cele cu ambele discuri mobile, au o producție de 20—4000 kg/h și putere consumată, funcție de capacitate, de 3—40 kW. D. de tip „Perplex” și „Ultrplex” sunt mori speciale pentru măcinarea pigmenților și coloranților organici și anorganici, a materialelor plastice, metalelor, azbestului, grafitului, caolinului, precum și kiseligurului, cretă, coloranților, algelor, cartofilor, zahărului, gelatinei, dextrinei etc. Morile de tip „Ultrplex” au fixate pe discul rotitor,

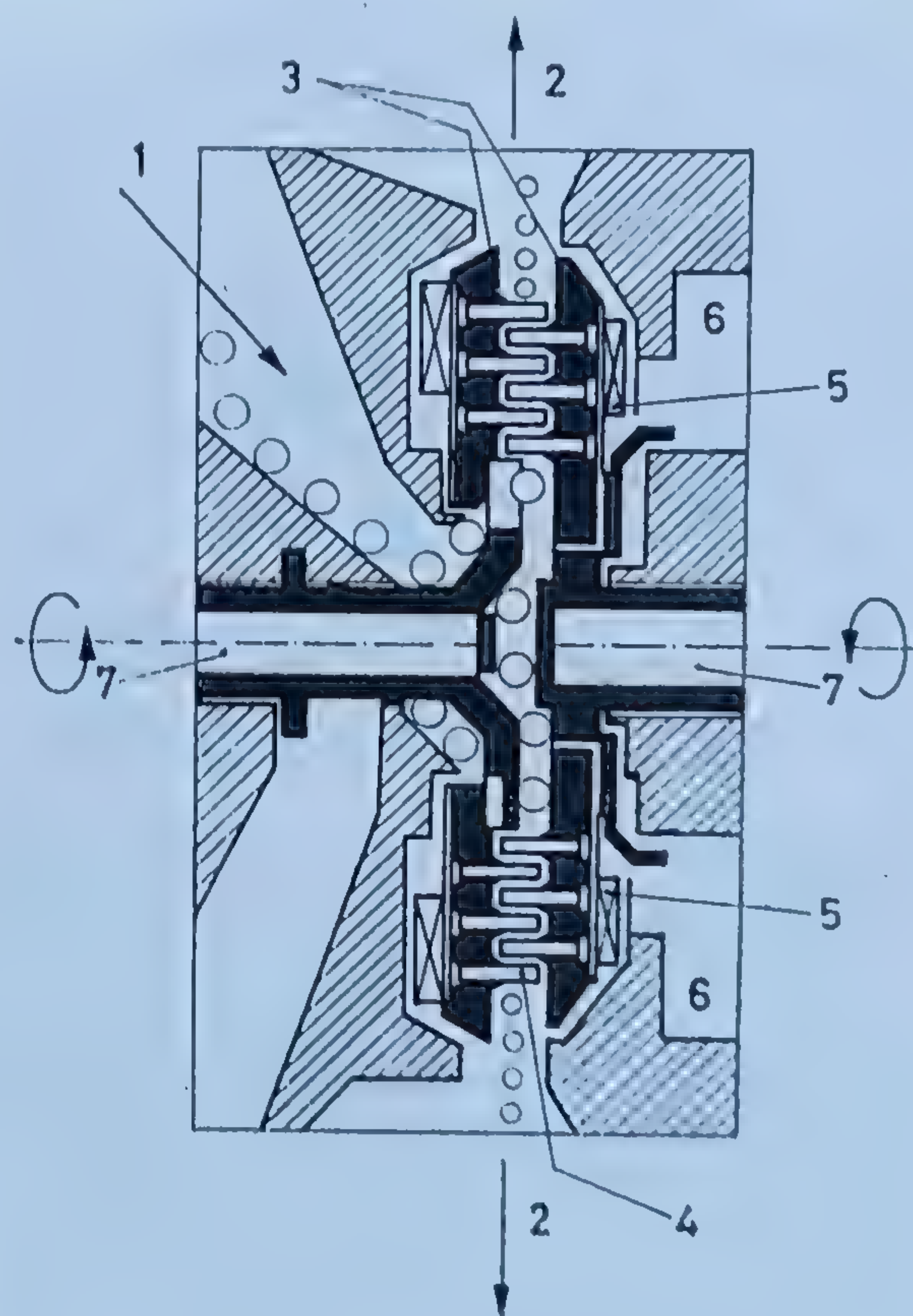


Fig. 3. Dezintegrator tip Contraplex (reprezentare schematică):

1 — alimentare material de măcinat; 2 — evacuare produs măcinat; 3 — discurile mobile; 4 — lije; 5 — palete pentru ventilator; 6 — intrare aer de răcire; 7 — axele cu discurile mobile.

pe circumferință, paleți radiali, ca un ventilator, și, pentru realizarea unui curent secționat, sunt prevăzute pe stator cu nervuri dispuse cu o anumită înclinare față de paleți

Tabelul 2

Necesarul de energie al dezintegratoarelor, funcție de producția de material măcinat

Producția de material măcinat kg/h	70—500	150—1000	300—4000	500—6000
Puterea motorului principal max. kW	15	30	45	75
Puterea motorului de contra- rotație, max. kW	7,5	15	45	75

(fig. 4). Materialul măcinat la finețea dorită, trece prin sita alăturată și este evacuat. Alte tipuri de dismembratoare au țije adecvate pentru diverse materiale de măcinat, schim-

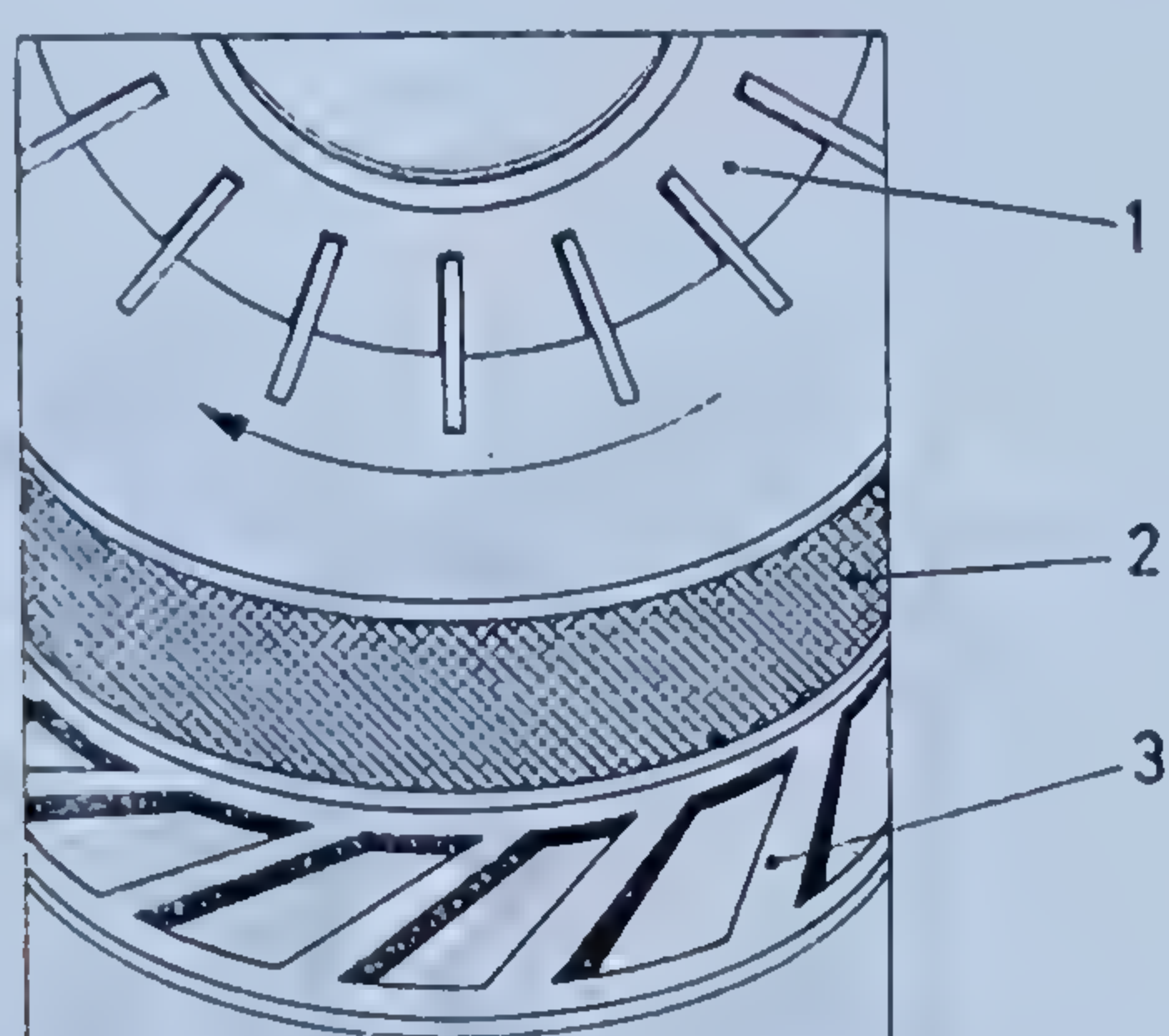


Fig. 4. Dezintegrator în curenți secționați:
1—rotor cu palete radiale; 2—sită; 3—sator
cu nervuri înclinate față de planul paletelor.

bindu-se discurile ori de câte ori se schimbă materialul, de asemenea și sitele. Turația discului este variabilă, descrescătoare cu puterea, fiind cuprinsă între 6300 rot/min, la 5,5 kW, și 1400 rot/min, la 55 kW. D. „Rietz” combină acțiunea de forfecare, de tăiere, de impact și de sortare, într-un singur utilaj. Rotorul vertical se montează în interiorul unei carcase din sită cu ochiurile la dimensiunea materialului măcinat. Rotorul are mai multe rânduri de țije așezate pe circumferință, cu lungimea potrivită pentru a șterge sita, menținând găurile libere (fig. 5). Materialul intră în cameră paralel cu axul, iar produsul este descărcat radial prin sita care înconjoară complet rotorul. Materialele măcinate în acest d. sînt mai degrabă tenace și elastice, decât tari și casante. Acest d. este mult folosit în cazul materialelor umede, în care substanța solidă este de numai 40—80%. Materialul de alimentat poate avea dimensiuni de 3—50 mm. Din cauza posibilității de obținere a două granulații, d. se numește d. cu descărcare diferențială sau duală. Materialul din cea de a doua descărcare poate fi folosit cu atare sau recirculat. Aceste d. se folosesc și pentru o bună amestecare, dacă se blochează puțin țesiturile. Se construiesc cu diametrul axului de 100—600 mm și viteze periferice ale țijelor de 5—120 m/s, puterea motorului de acționare de 3—200 CP, găurile sitei de 0,7—25 mm. Se folosesc pentru

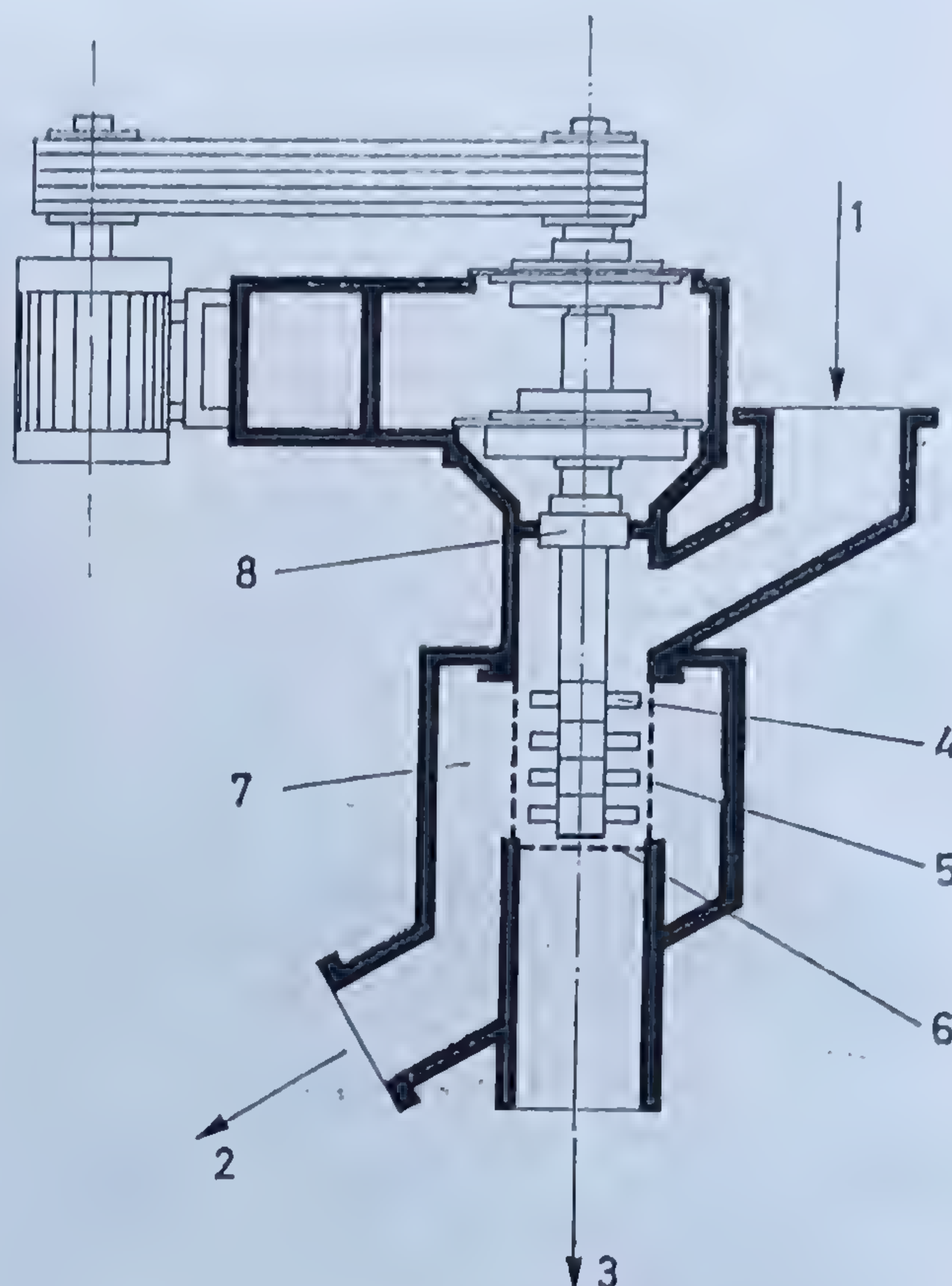


Fig. 5. Dezintegrator Rietz:

1—intrare material de măcinat; 2—ieșire produs cu granulația mică; 3—ieșire produs cu granulație mare; 4—țije; 5—sita cu ochiuri mici; 6—sita cu ochiuri mari; 7—cameră de evacuare, care poate fi presurizată; 8—cutie de etanșare.

măcinarea grăului, hreanului, detergentilor, polistirenului și maselor plastice, azbestului, îngrășămintelor, ș.a. Toate d. și dismembratoarele sînt prevăzute cu dispozitive speciale de dozare a debitului de alimentare, cu vibratoare sau cu mele. De asemenea, ele se pot construi etanșe, pentru a împiedica pătrunderea aerului, atunci cînd, pentru a evita explozia, măcinarea se face în atmosferă de gaz inert. D. pentru spălarea mecanică a prafului în vederea purificării gazelor: particulele solide sînt montate într-o carcasă asemănătoare cu carcasa unui ventilator, în care se învîrtește un rotor format din două trunchiuri de con, din tablă perforată, continue cu un disc perpendicular pe arborele aparatului (fig. 6). Pe disc sînt fixate țije orizontale, în 3—4 cercuri concentrice, alternînd cu țije montate pe sator. La periferia discului sînt montate două tipuri de palete: palete pentru centrifugarea lichidului cu conținut de praf (noroi fluid) și palete de ventilator în prelungirea discului, pentru transportul gazului prin aparat. Gazul brut, cu conținut de impurități mecanice uimeetabile, intră în centrul d. unde este amestecat cu apa pulverizată prin trunchiurile de con din tablă perforată ale rotorului. Contactul între gaz și apă este încă îmbunătățit în spațiul dintre țijele rotorului și ale satorului. Amestecul gaz-lichid ajunge în paletele periferice care separă și îndreaptă lichidul spre canalele de colectare noroi, iar gazul este împins de paletele ventilatorului spre canalul în mele pentru colectarea și evacuarea gazului curat. În tabelul 3 sînt prezentate datele practice ale d. pentru spălarea mecanică a prafului.

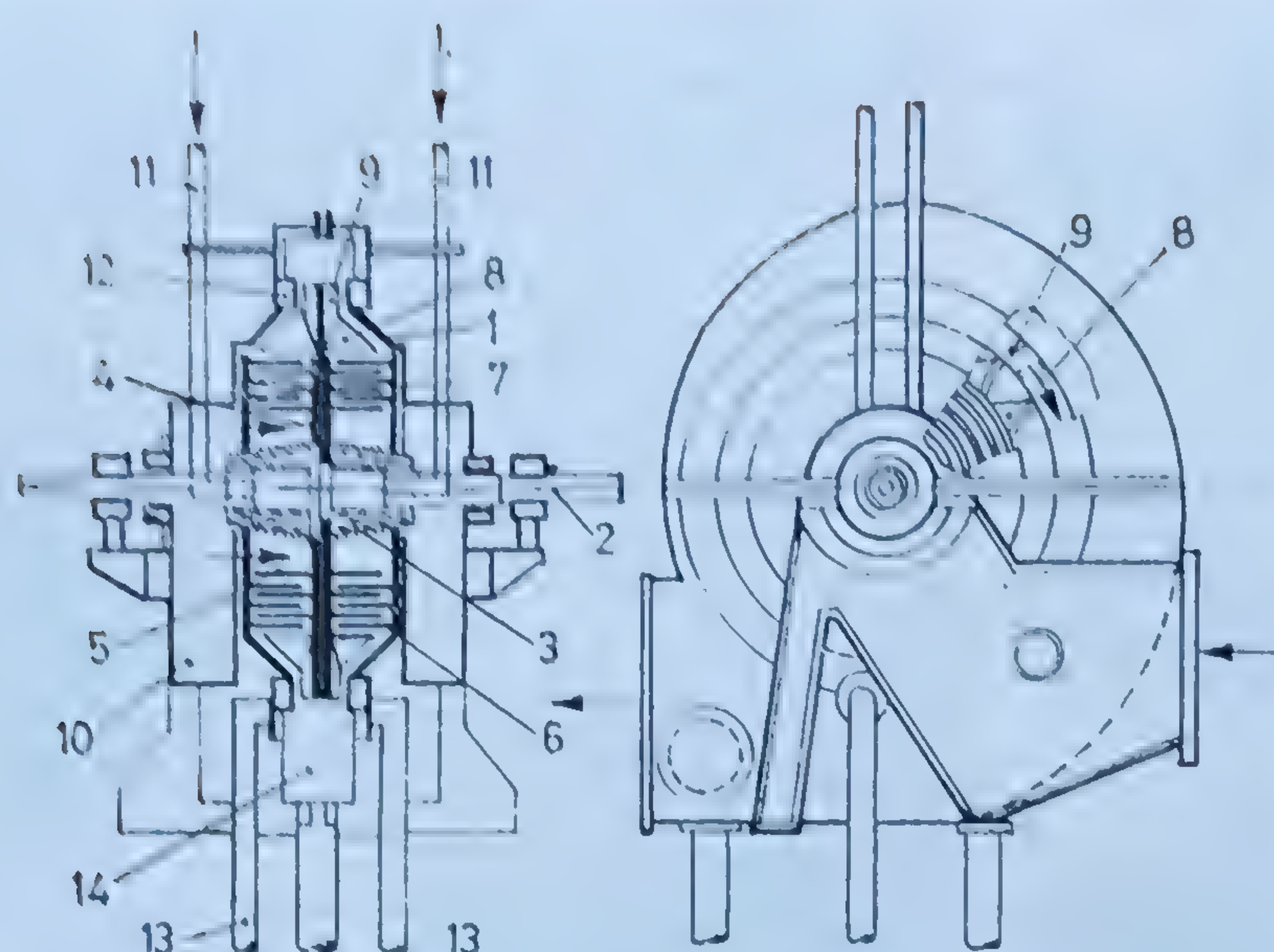


Fig. 6. Dezintegrator pentru epurarea gazelor: 1 — carcasa aparatului; 2 — arbore; 3 — trunchiuri de con perforate pentru pulverizarea lichidului; 4 — discul rotorului; 5 — țijele rotorului; 6 — țijele statorului; 7 — inele pentru fixarea țijelor statorului; 8 — palete pentru centrifugarea lichidului; 9 — palete de ventilator; 10 — canale pentru intrarea gazului brut; 11 — sifoane de alimentare lichid de spălare; 12 — canale pentru colectarea noroiului centrifugat de paletele 8; 13 — conducte pentru evacuarea noroiului; 14 — canal pentru colectarea și evacuarea gazului epurat.

Tabelul 3

Date practice pentru dezintegratoare

Capacitatea dezintegratorului	m ³ /min	50—60
Consumul de energie, pentru 1000 m ³ gaz	kW/h	5—6
Temperatura maximă a gazului epurat	°C	60
Conținutul de praf al gazului brut	g/m ³	2
Conținutul de praf al gazului epurat	g/m ³	0,05—0,20
Consumul de apă pentru 1000 m ³ gaz	l	500—1500

Bibl.: Perry, H., J. *Chemical Engineers Handbook*, Fourth Edition, McGraw Hill Book Co, 1963; Brown, G. G., *Unit Operations*, John Wiley & Sons, Inc. New York, Tokio, 1961; Prospectul firmelor alpine, A. G. Maschinen Anlagen Verfahrenstechnik für Zerkleinerung, Augsburg, BRD.; *Ullmans Encyclopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim Bergstr; Bratu, A. E., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. 1, 2, București, Ed. Tehnică, 1985.

DEZODORIZANT, substanță sau amestec de substanțe ce se utilizează pentru îndepărtarea unui miros neplăcut. Operația în care se folosește d. se numește dezodorizare. Această operație se efectuează pentru îndepărtarea mirosurilor neplăcute din aer (condiționare aer), apă (îndepărtarea mirosurilor derivaților cu sulf), grăsimi (îndepărtarea substanțelor volatile care dau mirosul ranced) și pentru îndepărtarea mirosului de transpirație al corpului omenesc. Dezodorizarea se poate face prin mascarea sau îndepărtarea compuşilor cu miros neplăcut (în acest ultim caz se utilizează procedee fizice sau chimice). D. care acționează prin mascare sunt substanțe care au un miros plăcut, mult puternic decât mirosul nociv. Din această categorie fac parte parfumurile naturale și sintetice de tipul uleiurilor de scorțisoară, eucalipt, lămie,

rozmarin, lavandă, mentă, citralul, alcoolii având între șase și nouă atomi de carbon, *p*-diclorbenzenul, 3,5,5-trimetilhexanalul etc. Aceste substanțe se utilizează ca d. pentru aer și pentru corpul omenesc. În cazul aerului se poate folosi și ozon în cantitate de 0,01 ppm, cantitate în care desensibilizează simțul olfactiv. D. din această categorie trebuie utilizate cu grijă deoarece pot apărea fenomene de synergism, iar în cazul utilizării unor cantități prea mari pot fi nocive. Identificarea exactă a compuşilor care generează mirosul neplăcut face posibilă aplicarea unor metode fizice sau chimice de îndepărtare a acestora. Printre procedeele de dezodorizare fizică se aplică tratarea cu compuşii solizi cu proprietăți adsorbante (silicagel, cărbune). Aceste procedee se folosesc la condiționarea aerului și a apei. Pentru dezodorizarea grăsimilor se utilizează antrenarea cu abur a substanțelor volatile cu miros dezagreabil. Cel mai des utilizat este procedeul de îndepărtare chimică a mirosului. În acest caz se utilizează ca d. un compus care reacționează direct cu substanța rău mirositoare sau acționează chiar asupra sursei generatoare de mirosuri neplăcute. D. din această categorie acționează în acest caz prin reacții de oxidare (ozon, peroxizi, perborati, oxideloruri de calciu, fenoli etc.), clorurare, reacții de neutralizare (săruri de aluminiu și zinc, schimbători de ioni și baze organice). Primele două tipuri se utilizează pentru dezodorizarea apei și a aerului. Acești compuşii au și proprietăți antiseptice împiedicând dezvoltarea microorganismelor. Pentru dezodorizarea corpului uman se utilizează amestecuri de d., unele diminuând secreția glandelor sudoripare (săruri de aluminiu, formol, tanin, alcoolii, săruri de fier) sau inhibând complet această secreție (scopolamină, esterii benzoici, troponă, enzime), altele având rol de dezinfectant (fenoli clorurați, săruri cuaternare de amoniu) și altele cu rol de agenți de mascare (parfumuri).

DEZOXIDARE, eliminarea oxigenului din topiturile metalice în vederea îmbunătățirii proprietăților lor fizico-chimice. În procesul de elaborare a unor metale și aliaje ale lor, în special a oțelului, bronzului, alamei, cuprului etc., la început, acestea conțin o cantitate oarecare de oxigen în soluție, fiind totodată impurificată cu propriii lor oxizi. D. se efectuează prin introducerea în bala metalică a unor elemente cu o afinitate mai mare pentru oxigen decât metalul gazdă. Prin aceasta, oxidul metalic se reduce, iar noul oxid format se ridică la suprafață în zgură, putând fi îndepărtat.

D. oțelului este necesară, deoarece în procesul de elaborare odată cu scăderea conținutului de carbon, crește conținutul

de oxigen, respectiv de oxid feros în bila metalică. Practic, d. se realizează prin două procedee care se aplică succesiv: procedeele difuziunii și procedeele precipitării.

În *procedeele difuziunii*, micșorarea conținutului de oxigen și oxid feros se obține prin intermediul zgurilor conținând substanțe cu mare afinitate pentru oxigen, cum sînt cocsul, ferosiliciul, aluminiul și altele. Deoarece oxigenul este solubil atât în zgură, cît și în oțel, el se repartizează între ele conform raportului ce definește constanta de repartiție K_0 :

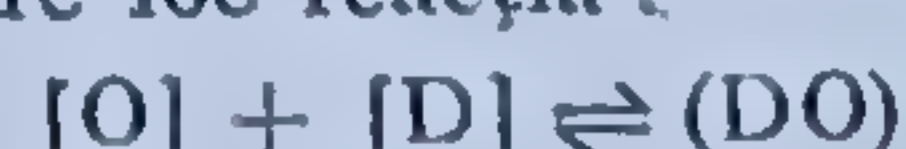
$$K_0 = \frac{a(O)}{a[O]} = \frac{v_{(O)} \cdot (O)}{v_{[O]} \cdot [O]} = f(T)$$

unde: $a(O)$ este activitatea oxigenului în zgură; $a[O]$ — activitatea oxigenului în oțel lichid; $v_{(O)}$ — coeficientul de activitate al oxigenului în zgură; $v_{[O]}$ — coeficientul de activitate al oxigenului în oțel lichid; (O) — conținutul de oxigen sub formă de FeO în zgură; $[O]$ — conținutul de oxigen în oțel lichid. În cazul $v_{[O]} \sim 1$ se poate scrie:

$$K_0 \approx \frac{v_{(O)} \cdot (O)}{[O]} \text{ sau } L_0 = \frac{K_0}{v_{(O)}} = \frac{(O)}{[O]}$$

unde L_0 este raportul de repartiție. De aceea, micșorîndu-se conținutul de oxigen în zgură, pentru menținerea constantă a raportului de repartiție, scade conținutul de oxigen în oțel prin difuzarea lui din baie în zgură, producîndu-se d.

În *procedeele precipitării*, se introduc dezoxidanți uzuali, cum sînt siliciul, ferosiliciul, silicomanganul, silicocalciul etc. în oțel lichid; are loc reacția:



unde $[O]$ este oxigenul dizolvat în oțel, iar $[D]$ — elementul dezoxidat. Constanta de echilibru a reacției este:

$$K_D = \frac{a_{DO}}{a_O \cdot a_D} = \frac{v_{(DO)} \cdot (DO)}{v_{(O)} \cdot [O] \cdot v_{[D]} \cdot [D]} = f(T)$$

Dacă $a_{DO} = 1$, deci oxidul formează o fază pură, se poate deduce conținutul minim de oxigen $[O]_D$ în echilibru cu elementul dezoxidant:

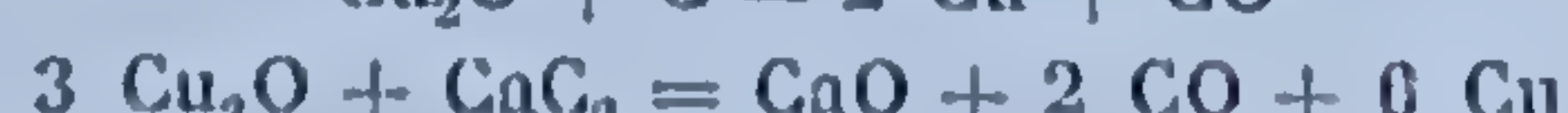
$$[O]_D = \frac{1}{K_D} \cdot \frac{1}{v_{[O]} \cdot v_{[D]} \cdot [D]}$$

Aluminiul pulbere sau feroaluminiul, deși este un dezoxidant mai puternic decît siliciul, se folosește numai pentru completarea d. Puterea de d. scade în ordinea:



D. metalelor și aliajelor neferoase se realizează cu d. insolubil (de suprafață) sau cu dezoxidanți solubili.

Dezoxidanții insolubili acționează numai la suprafața de contact cu metalele și aliajele și nu se dizolvă în ele. Dintre aceștia fac parte carbonul, carbura de calciu, borura de magneziu și zgura bazică pe bază de B_2O_3 . De exemplu, la tratarea cuprului au loc următoarele reacții:



Dezoxidanții solubili acționează mai eficient decît cei insolubili, dar prezintă dezavantajul că impurifică metalul cu elementul dezoxidant sau cu oxidul lui. Aceștia pot fi gazoși (H_2 , CO, CH_4) sau solizi (P, I, Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Zn, Cr). Fosforul se utilizează ca prealiaj cu 7—8,5% P, reacția de d. fiind:



DEZULEIEREA PARAFINEI, operație la care este supusă parafina brută, rezultată la deparafinarea uleiurilor parafinoase (denumită gaci cînd provine din uleiurile ușoare, sau petrolat, din uleiurile grele și cele reziduale) pentru obținerea parafinelor, respectiv a cerezinelor. (v. *Ceruri minerale*). În aceste două ceruri predomină hidrocarburile parafinice normale. Pe măsură ce crește masa moleculară, apar tot mai

multe cicloparafine și chiar aromatice, pe care sînt fixate catene laterale drepte și ramificate. Compoziția chimică a cerurilor din petrol depinde de țîleul din care provin și de masa moleculară a fracției respective. Dezuleierea se practică prin procedeele cu solvenți și, cel vechi, prin sudație. Primul procedeu, care este oarecum o deparafinare însoțită de recristalizare într-un solvent convenabil, se aplică atât la parafină, cît și la cerezină, pentru eliminarea uleiului și fracționare pe baza punctului de topire. Prin combinarea distilării și a cristalizării fracționate s-ar putea realiza separarea oricărui fel de ceară de petrol. Sudația se aplică numai la d.p. rezultată în procedeele prin presare directă la rece a distilatelor parafinoase ușoare (v. *Deparafinarea uleiurilor*). **D.p. cu solvenți.** Cerezina și parafina se pot obține în aceeași instalație cu uleiul deparafinat, în mod simultan sau alternativ. Procedeele cele mai răspîndite folosesc metiltilcetona (MEC) în amestec cu benzen și toluen, sau numai toluen. În ultimii ani se folosește cu succes metilizobutylcetona (MIBC), precum și diclorețan-clorură de metilen (Di-Me). Randamentul de parafină sau de cerezină depinde de conținutul de ulei, de gradul de dezuleiere etc. și variază între 15 și 65% raportat la materia primă. Față de potențialul de materie primă, randamentul de produs dezuleiat este de 45—65%. La d.p. sub 0,3% ulei, randamentul ajunge pînă la 65% din potențial, respectiv 55—60% față de turtă, în cazul cînd aceasta are un conținut normal de ulei. Randamentul de cerezină dezuleiată sub 0,1% este de 45—50% față de potențial. Aceasta reprezintă deci 35—40% dintr-un petrolat cu conținut normal de ulei (15—25%). În tabelul 1 se prezintă rezultatele dezuleierii unor materii prime, iar în fig. 1 schema unei instalații industriale. Materia primă pentru dezuleiere se amestecă cu 3,5 pînă la 9 părți solvent, proporția acestuia crescînd de la uleiurile distilate ușoare la cele grele reziduale. Gaciul (respectiv petrolatul) se amestecă la 60...90°C cu proporția necesară de solvent și se introduce în cristalizatoare.

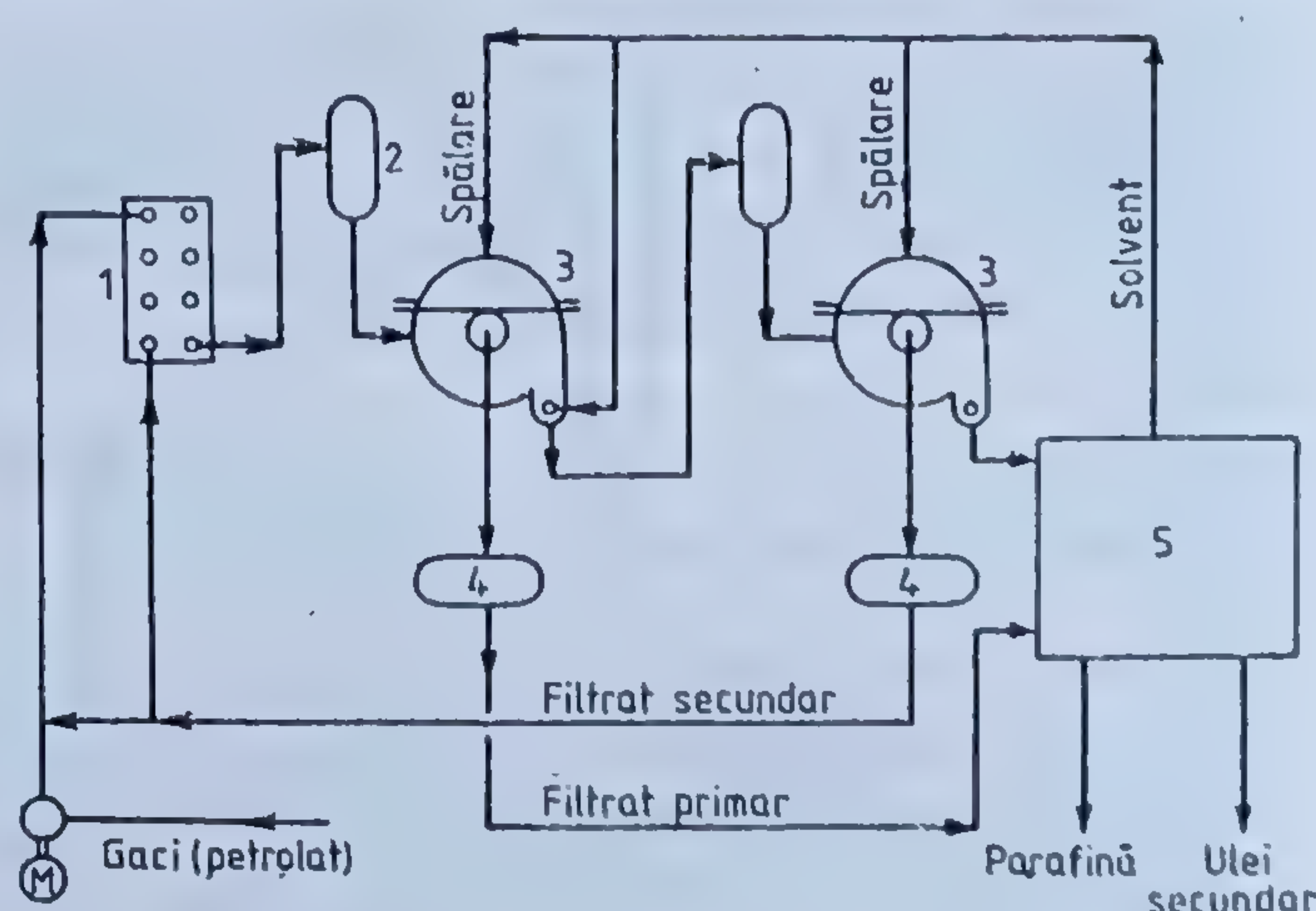


Fig. 1. Schema unei instalații de dezuleiere cu solvenți: 1 — cristalizatoare; 2 — recipient pentru alimentarea filtrelor; 3 — filtre; 4 — recipient pentru filtrate; 5 — sistem pentru recuperarea solventului.

La ieșire se mai adaugă solvent rece și filtratul de la a doua filtrare. Temperatura finală de răcire variază între -15 și $+15^\circ\text{C}$, în funcție de materia primă și de gradul de dezuleiere dorit. La proporții mari de solvent, temperatura de răcire trebuie să fie mai scăzută decît la proporții mici. Conținutul de MEC este mai mare dacă materia primă conține o proporție mai ridicată de cerezină. Soluția răcită se filtrează, iar filtratul răcit constituie, după eliminarea solventului, petrolatul moale. Cristalele se spală pe filtru cu solvent rece, apoi sînt amestecate cu o cantitate suplimentară de solvent rece și supuse la o a doua filtrare. Filtratul de aici se introduce, după cum s-a arătat, în amestecul răcit de materie primă și solvent.

Tabelul 1

Rezultate obținute la dezuleierea cu solvenți a gaciurilor provenite din diferite materii prime

Specificații	Materia primă provenită din :					Ulei rezidual rafinat	
	Ulei distilat și rafinat		Ulei distilat (viscos)			Viscozitate mică	Viscozitate medie
Materia primă :							
Ulei, % gr.	21,6	22,4	60,0	70,4	16,3	38,3	
Punct de topire, °C	—	—	51	56	61	57	
Produsul dezuleiat :							
Ulei, % gr.	0,29	0,46	0,48	0,41	0,24	0,23	
Punct de topire, °C	54	59	61	71	67	68	
Densitate, d_4^{20}	—	—	0,895	0,912	0,913	0,929	
Penetrație la 25°C, zecimi de mm	—	—	15	14	26	16	
Randament în greutate față de :							
Materia primă, %	43,5	42,7	25,6	16,0	39,4	36,0	
Potențial, %	56	55	64	54	47	58,5	

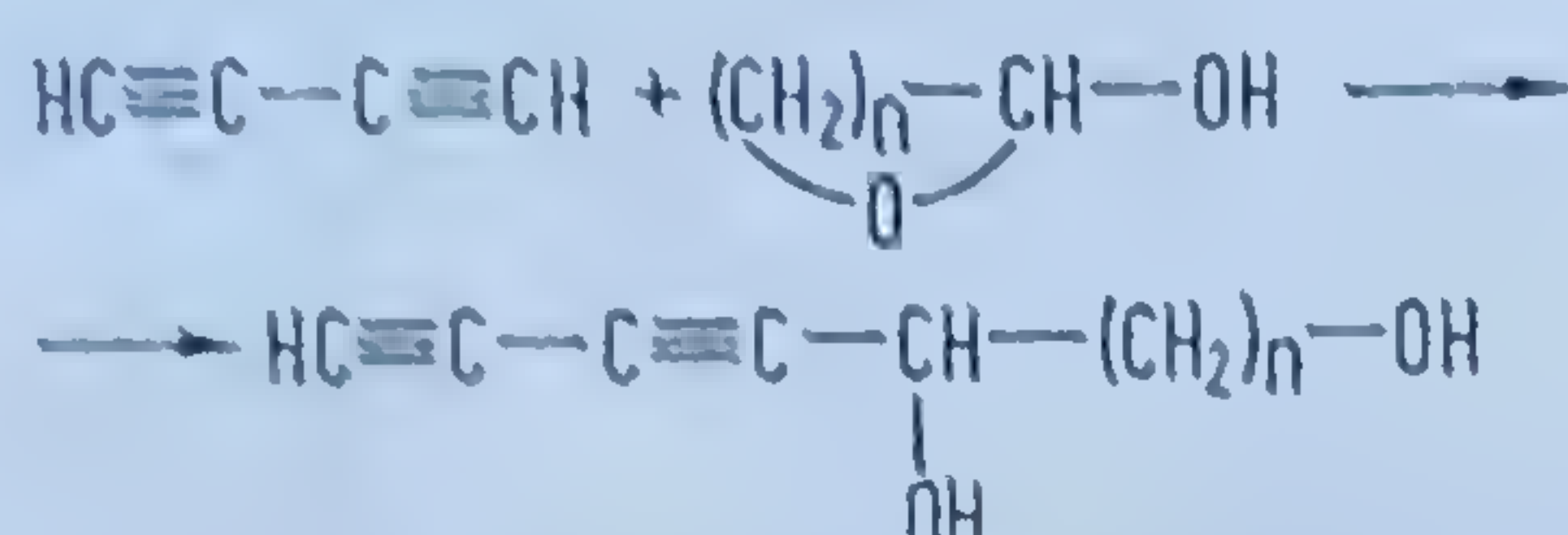
După spălare cu solvent rece pe filtru, terciul de cristale și solvent este trecut în sistemul pentru distilarea solventului. Turtele de la prima și a doua filtrare conțin aproximativ 35—50% solvent. Dezuleierea se poate face în două trepte : la a doua filtrare (și eventual la prima) cristalele se amestecă cu solvent, fără a se mai dizolva prin încălzire. Instalațiile combinate de deparafinare-dezuleiere funcționează în trei trepte (uneori chiar patru) obținând ulei deparafinat, parafină moale și parafină tare. Avantajul este că nu se mai elimină solventul din fazele intermediare, care trec direct la treapta următoare. De exemplu, uleiurile parafinoase de Romașkin se prelucrează într-o instalație combinată în trei trepte cu temperatura de filtrare de -25°C , în prima și a treia treaptă, și 0°C în treapta a doua. Din uleiul mediu distilat se obține astfel 81% ulei deparafinat cu punct de curgere -18°C , 15% parafină tare cu punct de topire 54°C (0,5% conținut de ulei) și 4% parafină moale cu punct de topire 38°C (0,7% ulei). Randamentele de ulei sînt mai mari decît în instalațiile separate de deparafinare — dezuleiere. Dintre cetonale superioare, numai metil-izobutil-cetona se folosește industrial la d. p. Față de metil-etil-cetona apare ca un solvent mai avantajos deoarece necesită rații mai mici, temperaturi de filtrare cu cîteva grade mai ridicate și realizează parafine cu conținut foarte coborît de ulei. Într-un procedeu combinat de deparafinare—dezuleiere se obține în prima treaptă gaci cu 20% ulei, în treapta a doua gaci cu 3—5% ulei, iar din treptele următoare de dezuleiere rezultă parafine cu conținut de ulei sub 0,5%. Un alt solvent folosit în instalații combinate de deparafinare—dezuleiere este amestecul de diclorețan și clorură de metilen, obținînd uleiuri cu punct de curgere coborît și parafine cu conținut de ulei sub 0,5%. Există unele instalații pentru obținerea directă a parafinei cu conținut mic de ulei. Materia primă, încălzită la $65\ldots 95^{\circ}\text{C}$ se pompează prin cristalizoare cu o presiune de 14—32 bar. Răcirea se face la început cu o proporție mică sau fără solvent. Acesta se adaugă în porțiuni mici în cursul răcirii, pînă la cristalizarea tipurilor dorite de parafină. La urmă se completează cu cantitatea necesară de solvent pentru a permite separarea cristalelor prin filtrare. Rația totală de solvent variază între 2,5 și 7,0 părți față de materia primă (pentru cerezine sînt necesare proporții mai mari).

Dezuleierea prin sudație. Turta de parafină rezultată la presarea directă se încălzește lent pînă la cca 60°C ; în acest timp uleiul și parafinele moi se scurg și se îndepărtează. Pentru ca sudația să se facă în condiții bune, conținutul de ulei al turtei nu trebuie să treacă de 45%. Cristalele de parafină

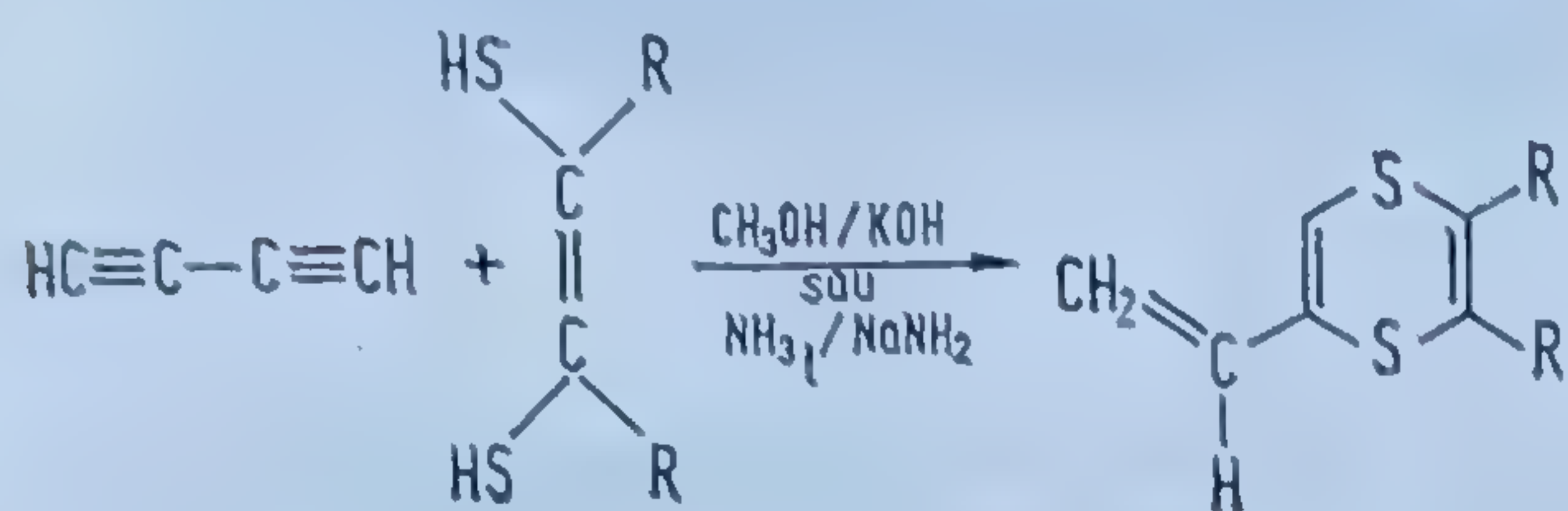
care se formează după răcirea turtei topite trebuie să fie lungi, cu aspect fibros, formînd un fel de fetru în întreaga masă. Aceste cristale constituie scheletul sistemului care reține parafinele moi și uleiul. Fără acest schelet întreaga masă s-ar topi și nu ar mai face posibilă scurgerea prealabilă a uleiului și fracționarea parafinelor după punctul lor de topire. Sudația se face în tăvi dreptunghiulare, în rezervoare sau în „sobe” speciale. Tăvile se umplu cu apă pînă la sită și se circulă apă prin serpentina de deasupra. Se pompează parafina topită și se lasă să se solidifice, apoi se scurge apa de sub sită. Cu ajutorul serpentinelor cu apă caldă se ridică temperatura parafinei cu $1,0\text{—}1,5^{\circ}\text{C/h}$. Viteza de încălzire a parafinei și timpul de scurgere a părților lichide au o influență mare asupra sudației. Pe măsură ce crește temperatura, începe să curgă uleiul, apoi parafinele moi și la urmă parafina opacă. Conținutul de ulei al parafinei crește cu viteza de încălzire și cu majorarea randamentului. Durata unei operații complete de sudație (încărcare, răcire, încălzire, descărcare) depinde de punctul de topire al parafinei care se obține de forma cristalelor, de uniformitatea temperaturii din stratul de parafină etc. Un alt tip de instalație, soba Alanmor, se compune dintr-un rezervor cilindric cu 3,6 m diametru și 6 m înălțime, împărțit în șapte compartimente orizontale de cîte 76 cm înălțime, care au cîte 14 serpentine orizontale din țevă de 19 mm diametru. Fundul compartimentelor este mai adînc la mijloc pentru a ușura scurgerea. Deasupra fundului este o sită metalică. În axa sobei este o conductă verticală pentru încărcarea și scurgerea parafinei sudate. Al treilea tip de instalație, mai puțin întrebunțat, se compune dintr-un rezervor în care sînt montate mai multe plăci orizontale și tuburi verticale pentru circulația apei.

Dezuleierea prin alte metode. Dezuleierea petrolatului se mai practică și prin centrifugare în benzină. Petrolatul se amestecă cu 3—5 volume de benzină și se răcește la temperatura necesară pentru obținerea punctului de topire și conținutului de ulei dorite. O rație mare de benzină și o temperatură ridicată de centrifugare micșorează randamentul și ridică punctul de topire al cerezinei (parafinei). Centrifugarea se face la o temperatură cît mai joasă, cu o proporție cît mai mare de benzină. Într-o instalație, gaciul fluidificat prin încălzire ($80\ldots 80^{\circ}\text{C}$) este pulverizat sub presiune (3—6 bar) prin duze fine situate la vîrfurile unei coloane. Picăturile de parafină sînt dirijate spre un curent de aer rece și se solidifică formînd o pulbere uscată. Uleiul aderat pe suprafața particulelor de parafină este dizolvat de un solvent (diclorețan), care circulă în contracurent. Amestecul de parafină și solvent se decantează. Parafina separată este centrifugată și spălată cu solvent proaspăt. După

Hemiacetali ciclici, cum ar fi 2-hidroxi-tetrahidrofuranul sau piranul, reacționează cu d. formând dihidroxi-dilne acelice:



D. adăunează și compuși cu sulf. Astfel, cu 1,2-dimercaptoetilenelo formează, printr-o adiție nucleofilă, vinil-1,4-ditiine:

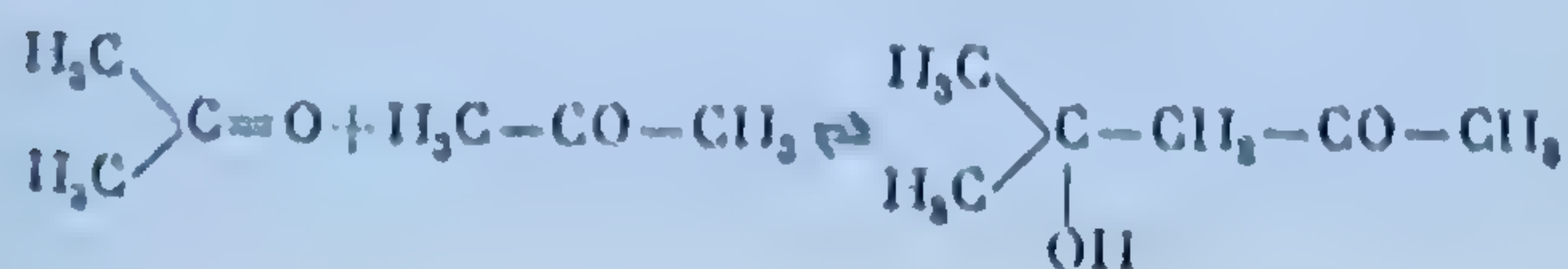


În general, în scopuri sintetice d. nu se izolează, datorită caracterului ei puternic exploziv; se generează *in situ*.

DIACETONACRILAMIDĂ, N-(1,1-dimetil-3-oxibutil) acrilamidă, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, substanță de culoare slab gălbuie, p.t. 57°C, $d_{20} 0,988$. Se obține prin reacția diacetonalcoolului cu acrilonitril în prezența acidului sulfuric. Având o dublă legătură activă polimerizează și copolimerizează ușor prin inițiere radicalică. Reacționează cu formaldehida în cataliză bazică la grupa metilen adiacentă grupei cetonice, produsul rezultat fiind utilizat în reacțiile de reticulare termică a copolimerilor în care este inclus. D. este un monomer utilizat la obținerea copolimerilor reticulabili folosiți în industriile textilă, pielăriei, hârtiei și lacurilor.

DIACETONALCOOL, 2-metilpentan-2-ol-4-onă, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, masa mol. 116,16, lichid incolor cu tendință de îngălbenire în timp și miros caracteristic, $d_{25} 0,9306$, p.t. -47°C, p.f. 164°C cu descompunere, $n_D^{20} 1,4300$, punct de inflamabilitate 58°C, limita de explozie 2,6% vol., temperatura de autoaprindere 624°C. Este complet miscibil cu apa și solvenții organici polari. La presiuni de peste 100 torr formează azeotrop cu apa (28,9% d., p.f. 98,8°C la presiunea ordinară). Având o grupare hidroxil și una carbonil, d. dă reacții caracteristice acestor grupe funcționale, cum ar fi oxidarea la 1-acetil-2-metil-1,2-epoxipropan, formarea de complecși cu săruri de cupru, hidrogenarea la hexilenglicol, deshidratare la oxid de mezilil.

Obținere. D. se obține prin condensarea aldolică a acetonei în fază lichidă și în prezență de catalizator alcalin (cataliză heterogenă sau omogenă). Este o reacție de echilibru favorizată de temperaturi scăzute. Conversia este de 10,0% la 20°C și 23% la 0°C. Reacția este slab exotermă, căldura de reacție fiind 14,6 kJ/mol.



Industrial, reacția de condensare a acetonei se realizează (v. fig. 1) în cataliză omogenă cu KOH, într-o instalație continuă, în reactoro cu amestecare perfectă în cascadă, la temperaturi diferite. Purificarea se realizează prin rectificare la 70°C și 20 torr, obținându-se un produs de concentrație 99%.

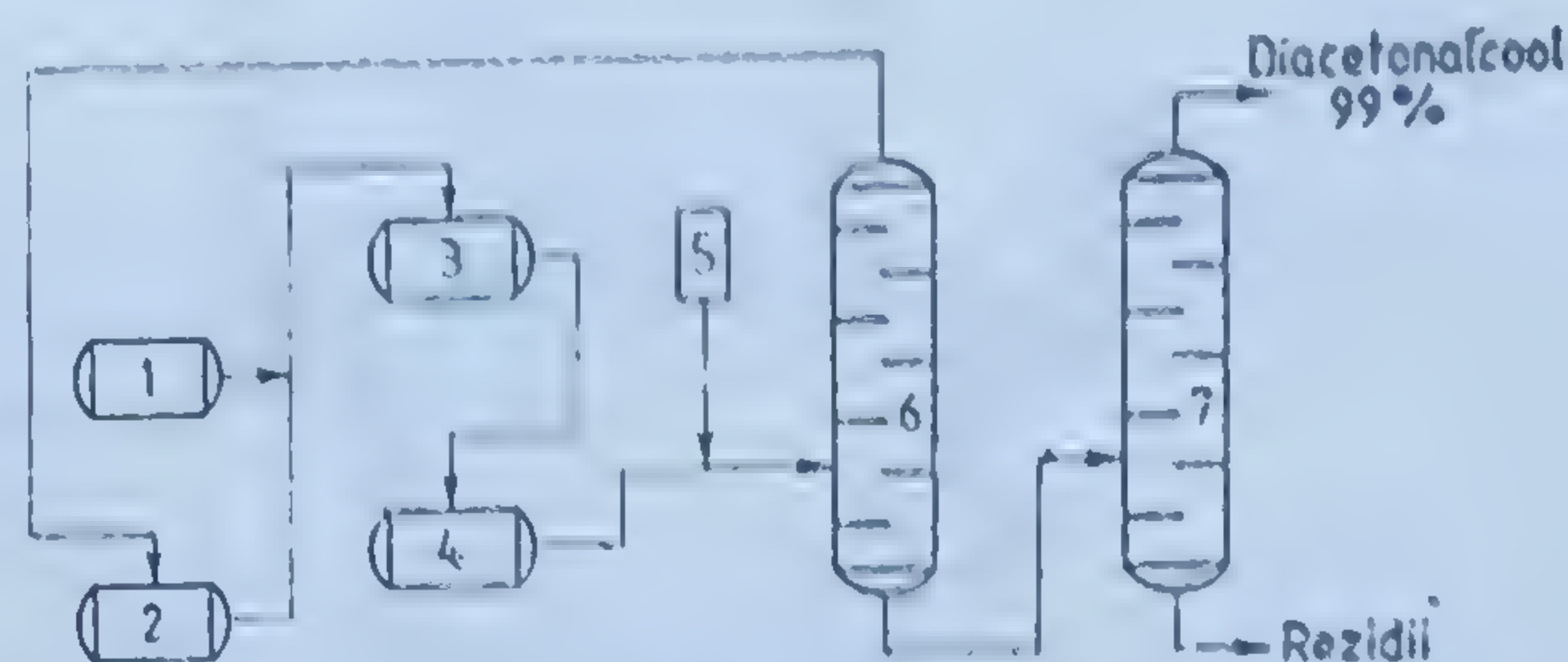


Fig. 1. Schema tehnologică de condensare catalitică a acetonei în diacetonalcool (variante 1):

1 - rezervor acetone; 2 - soluție catalizator; 3, 4 - reactoro; 5 - vas cu agent de neutralizare; 6 - coloană pre-concentrare; 7 - coloană rectificare în vid.

O altă variantă tehnologică a reacției de condensare a acetonei (fig. 2, p. 36) se realizează în fază omogenă lichidă, într-un reactor în care curgerea amestecului de reacție (amestec de acetone cu 1-3% apă și catalizatorul, hidroxidul de potasiu, în concentrație față de acetone de 0,002-0,008% gr.) se face tip piston. Coloana de sinteză trebuie astfel construită, încât să împiedice amestecarea inversă (*backmixing*). Aceasta se realizează prin montarea unor talere speciale, printre care are loc curgerea reactanților. Efluentul din coloana de reacție este amestecat cu anhidridă ftalică în concentrație de 0,015% gr. pentru neutralizare și distilat în două coloane. În prima coloană, acetona nereacționată se separă la vârful coloanei 5 și se recirculă la reacție, iar produsul de blaz este rectificat în vid, ca în primul procedeu, obținându-se d. de 99,0% și 0,2% apă la vîrf, iar în blaz, rezidii.

Se mai menționează și alte procedee industriale care folosesc catalizator hidroxidul de bariu, cu ajutorul cărui se realizează o conversie a acetonei în d. de 90-95%. De asemenea, schimbătorii de ioni puternic bazici, care la un timp de contact de 10 min și temperatura de 5...10°C convertește peste 90% din acetone în d.

Utilizări. Datorită puterii foarte mari de solvatare d. este folosit pe scară largă ca lubrifiant la fluidele hidraulice de frinare, ca solvent în industria lacurilor, ca agent de cuplare și stabilizare la uleiuri, în industria celulozei, ca agent de umectare și dispersie în industria textilă și a cernelurilor de tipografio.

DIAFRAGMĂ, corp poros sau ionic selectiv, care separă spațiul catodic de cel anodic, destinat să evite interdifuzia și, astfel, scurtcircuitul chimic și electrochimic al componentelor din anolit și catolit. Se utilizează în electroliză (v. *Electroliză*), în electrosinteză (v. *Electrosinteză*) și în conversia electrochimică a energiei (v. *Conversia electrochimică a energiei*). D. contribuie la ameliorarea randamentului de curent. Alături de capacitatea separatoare (izolatoare), d. trebuie să aibă o bună rezistență mecanică, o stabilitate dimensională în timp și o rezistență ohmică minimă. În realitate nici un material realizat de tehnologiile actuale nu poate satisface în întregime aceste deziderate, opțiunea tehnologicului reprezentînd un compromis, care se abate de la idealitatea în așa fel încît să dăuneze procesului în mîinmă măsură. În funcție de mecanismul de transport al curentului ionic, d. se pot clasifica în materiale poroase (microporoase) și membrane schimbătoare de ioni (materiale nepermselective și permselective). Materialele poroase oferă o barieră mai puțin fermă la difuzia ioni-

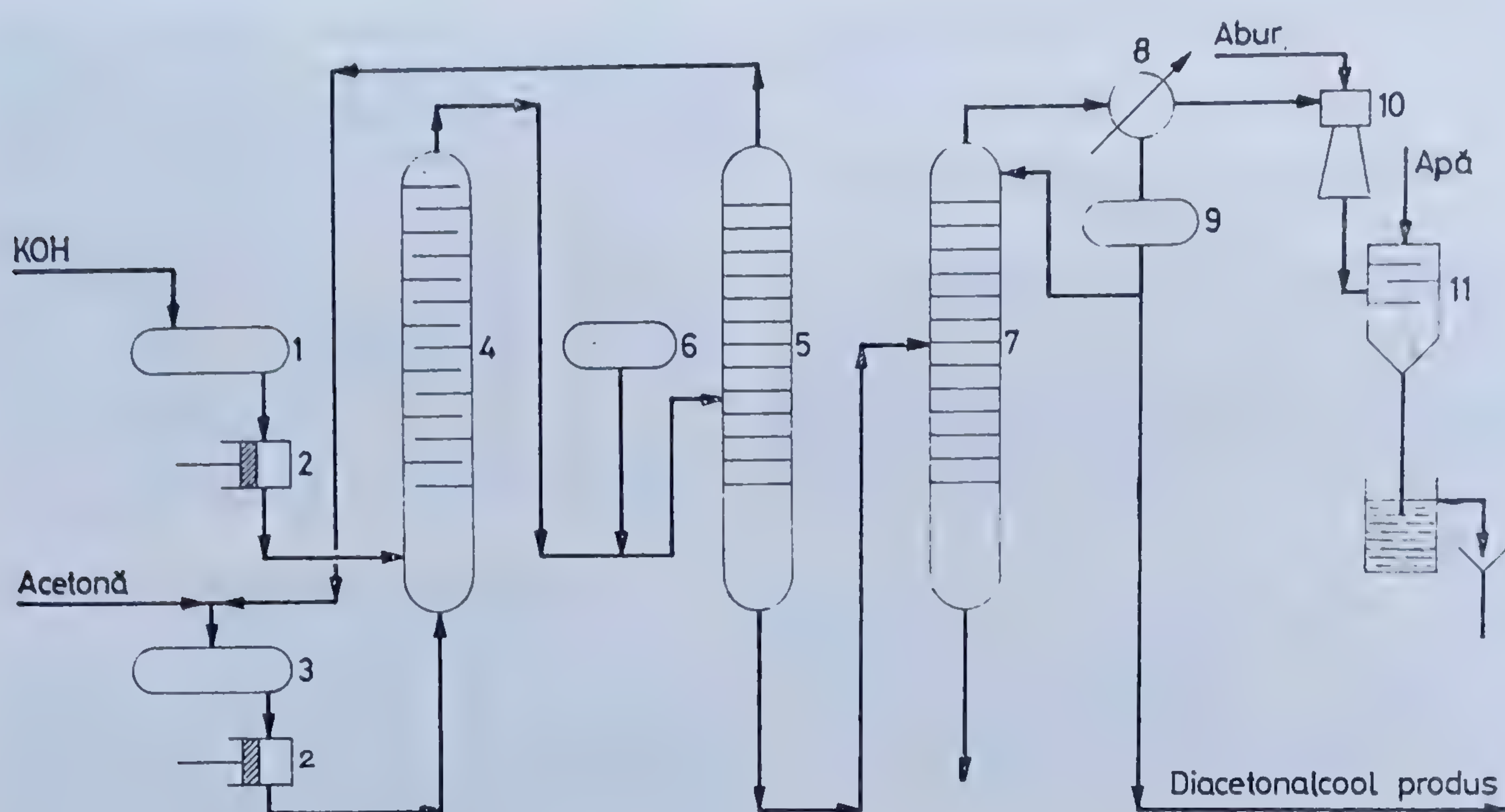


Fig. 2. Schema tehnologică de condensare catalitică a acetonei în diacetonalcool (varianta II):

1 — rezervor de hidroxid de potasiu; 2 — pompe dozatoare; 3 — rezervor de acetonă proaspătă și recirculată; 4 — reactor tip coloană; 5 — coloană de distilare; 6 — rezervor pentru anhidridă ftalică; 7 — coloană de distilare în vid; 8 — condensator; 9 — rezervor de reflux și de produs; 10 — ejectoare; 11 — condensator barometric.

lor sau a moleculelor și rezistența lor ohmică crește cu micșorarea dimensiunii porilor. Numerele de transport t_i (v. *Număr de transport*) ale speciilor ionice nu se modifică la transportul prin membranele poroase, spre deosebire de membranele schimbătoare de ioni, capabile de discriminare selectivă (cationică sau anionică) în funcție de material, în care t_i se modifică radical. Sticla sinterizată, masa ceramică poroasă (neglazurată), diverse mase plastice poroase (polietenă, polistiren, cauciuc), azbestul etc. pot servi ca d. poroase. La funcționare îndelungată în medii alcaline, ceramica poroasă este atacată și deci nu este recomandabilă utilizarea ei. În ceea ce privește membranele schimbătoare de ioni (v. *Membrane schimbătoare de ioni*), ele se fabrică azi într-o mare diversitate, fiind cationic sau anionic selective; uneori ele se construiesc în mai multe straturi suprapuse. Funcțiile schimbătoare de cationi pot fi SO_3H (NAFION), $-\text{COOH}$ (ASAHI) ș.a. Prezența d. cauzează o cădere de potențial (ohmică), care contribuie la creșterea consumului de energie în celula de electroliză și reactorul electrochimic sau la micșorarea tensiunii la bornele pilei galvanice.

DIAFRAGME, obstacole care strangulează secțiunea prin care curge un fluid, măbindu-i viteza și micșorându-i presiunea. Se prezintă sub forma unui disc metalic gros de câțiva milimetri, cu un orificiu circular concentric sau excentric, ori sub formă de segment, montat între două flanșe. Acest tip de d. se folosește în special la măsurarea debitelor, dar și în alte scopuri, de exemplu pentru limitarea unui debit, iar în unele reactoare pentru limitarea lungimii flăcării și pentru alte scopuri. Prezintă avantajul ușurii reproducerii exacte, al unui preț redus, al simplității montajului și al unei înlocuiri fără dificultăți. D. pentru măsurarea debitelor (v. *Debitmetre*) sînt prezentate în fig. 1. D. reprezentate în fig. 1, 3 și 4, cu orificiul excentric sau sub formă de segment, se folosesc pentru măsurarea debitelor fluidelor care au impurități mecanice ce se pot depune în amonte de d. concentrică,

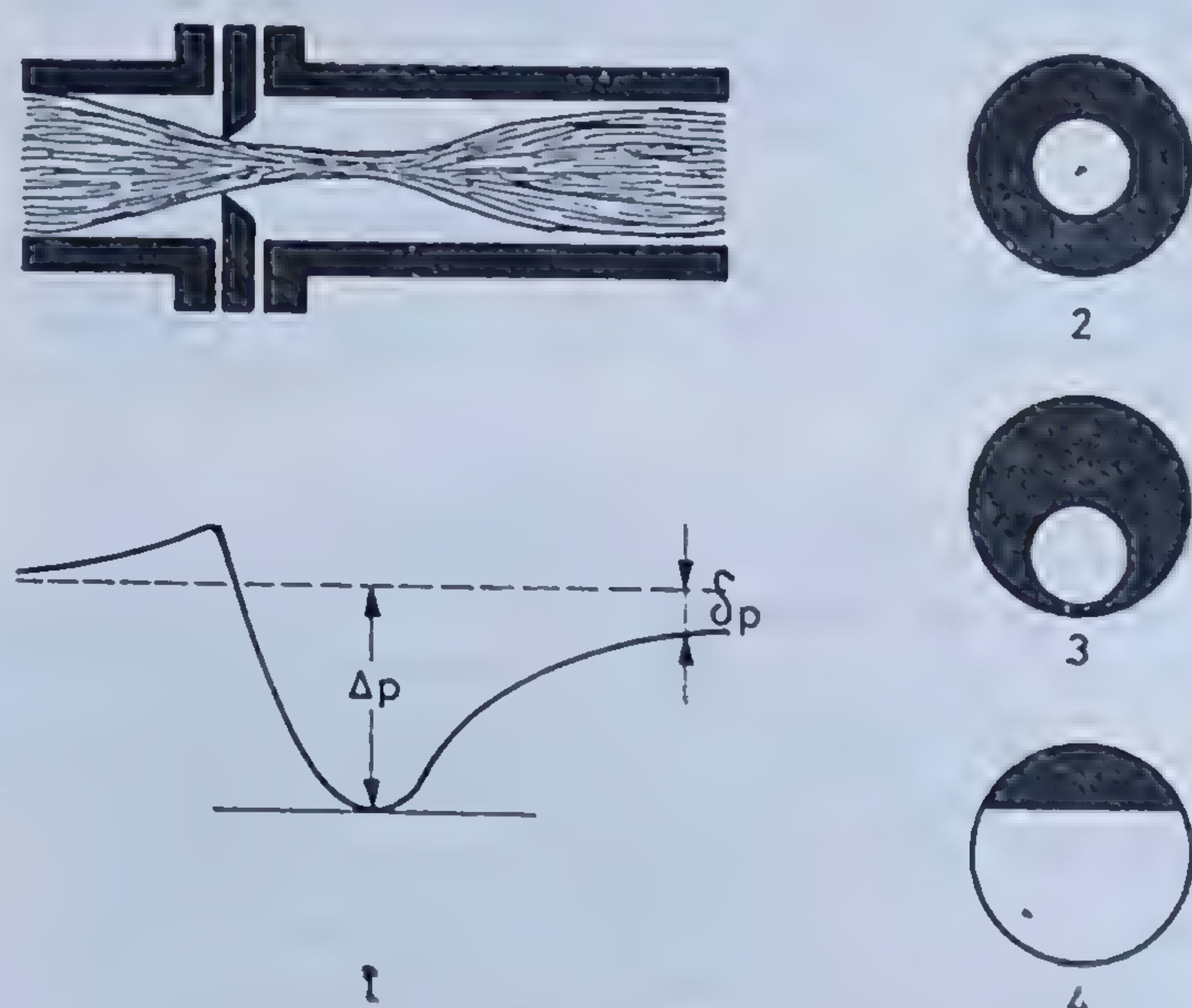


Fig. 1. Diafragme pentru măsurarea debitelor:

1, 2 — diafragmă concentrică pentru măsurarea debitelor de fluide curate (curba arată variația presiunii fluidului, la trecerea prin diafragmă); 3 — diafragmă cu orificiul excentric; 4 — diafragmă sub formă de segment.

schimbându-i caracteristicile de măsurare. Dacă fluidul de măsurat conține picături de condens, atunci se prevede un mic orificiu în partea de jos a d., pentru ca lichidul separat în amonte să se poată scurge și să nu altereze precizia măsurării. În afara aplicațiilor la măsurarea debitelor, d. cu orificiu se mai folosesc și la limitarea debitului de curgere al

fluidelor. De exemplu, este necesar ca un debit să nu depășească temporar o anumită valoare maximă, în condițiile păstrării constante a presiunii în amonte. Atunci se calculează o d. de restricție, care limitează debitul, denumită „orificiu de restricție”, notat cu „RO”. În reactoarele pentru producerea negrului de fum activ de înaltă abraziune, camera de reacție în flacără se limitează cu o d. concentrică, construită din cărămidă refractară (fig. 2). După această diafragmă, reacția

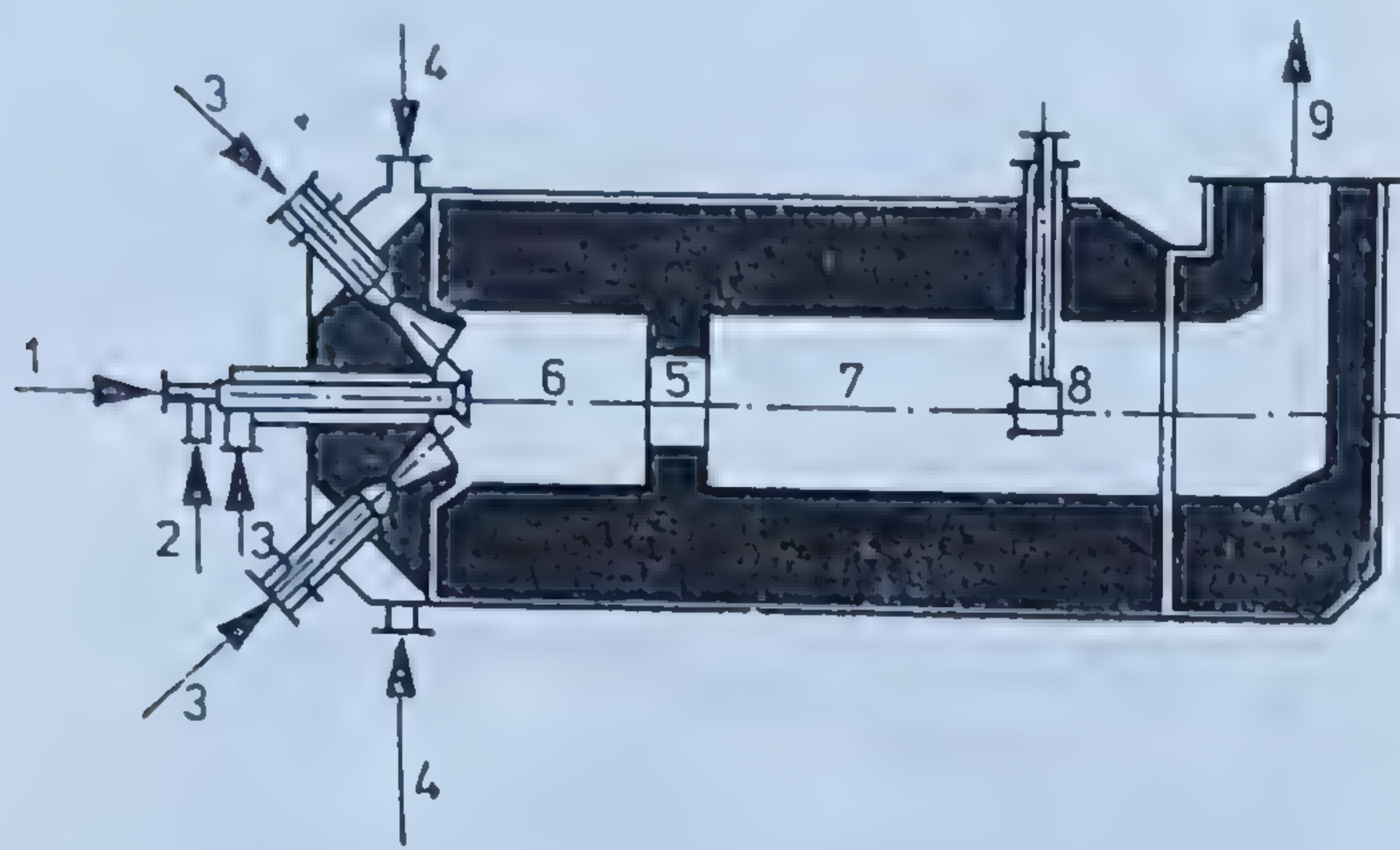


Fig. 2. Reactor tip furnal pentru producerea negrului de fum: 1 — aer de presiune înaltă; 2 — materie primă lichidă; 3 — gaze combustibile; 4 — aer de joasă presiune; 5 — diafragmă; 6 — camera de reacție; 7 — camera posterioară; 8 — duză cu apă pentru quench; 9 — ieșire gaze cu negru de fum.

în flacără este stopată, avînd loc numai creșterea germenilor de negru de fum, structurarea lor și călirea (quenchul) gazelor. În afara d. cu orificiu, se folosesc și d. sub formă de disc, la construcția unor pompe sau compresoare speciale, la unele tipuri speciale de ventile și la dispozitivele de acționare ale ventilelor automate pentru reglare. Pompele cu d. se folosesc pentru a proteja sau înlocui pistonul plonjor de acțiunea corosivă sau erozivă a lichidelor pompate. D. se construiesc din cauciuc, piele, plină impregnată, metale etc. Acționarea d. se poate face hidraulic (în mod obligatoriu de către o pompă cu piston) sau direct ca în cazul celei prezentate în fig. 3. Compressoarele cu d., analoge pompelor, se folosesc pentru cazurile cînd este necesară o etanșare perfectă. Ca și pompele, ele se construiesc, mai ales, cu d. solidară cu mecanismul de acționare (alternativă) și cu d. pulsată hidraulic. După ce s-a rezolvat problema grea a materialului pentru d., care acum se construiește aproape în exclusivitate din aliaje metalice speciale, s-au obținut performanțe ridicate ca de exemplu turație mică, raporturi de compresie mai mari decît la compresoarele cu piston, de pînă la 10 : 1, reducerea aproape totală a spațiului mort, răcire mai bună și atingerea unor presiuni foarte mari, în construcțiile cu mai multe trepte. Se folosesc, în general, pentru debite sub 100 m³/h și sînt preferate pentru debite mici, ca de exemplu pentru alimentarea gaz-analizoarelor, instalațiilor pilot etc. Ventilele cu d. de închidere se folosesc pentru presiuni mici, de pînă la 5 bar, de obicei. D. de închidere este construită din cauciuc natural sau sintetic sau din cauciuc teflonat pe fața care vine în contact cu lichidul. Se folosesc pentru lichide corosive sau suspensii. Corpul ventilului este construit din materiale plastice sau din oțel emailat în interior (pe care nu se poate monta un organ de închidere metalic deoarece ar distruge emailul). Aceste ventile se pot monta în orice poziție și nu ca principala acțiune de întreținere schimbarea d., schimbare care se poate face fără demontarea lor din poziția de lucru. În sfîrșit, dispozitivele de acționare ale ventilelor pneumatice de reglare se construiesc, mai ales, cu acționare cu d. și arc (fig. 5). Tija de acționare a ventilului de reglare poate fi acționată

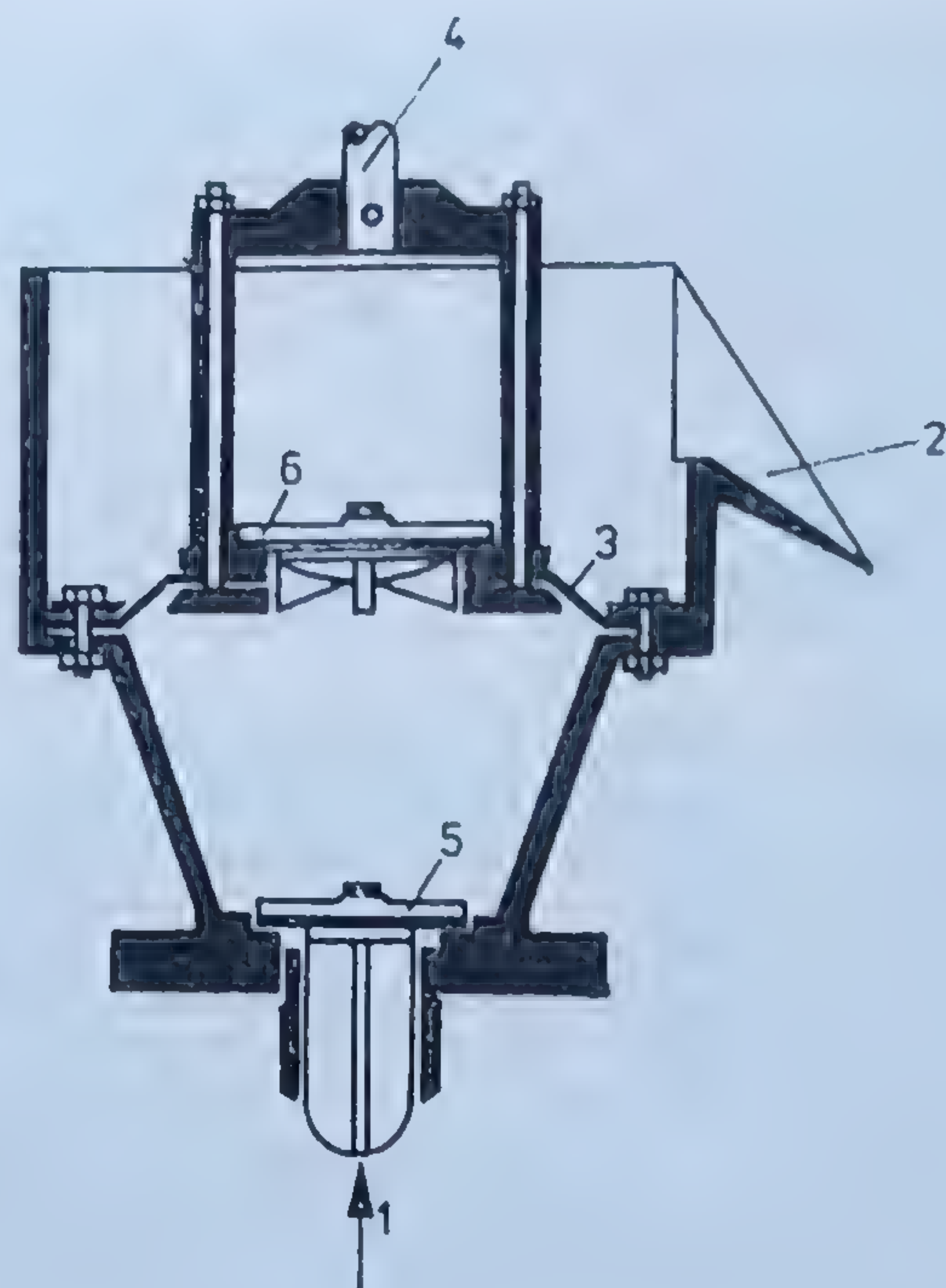


Fig. 3. Pompă cu diafragmă acționată direct: 1 — intrare lichid; 2 — ieșire lichid; 3 — diafragmă; 4 — acționarea directă; 5 — supapă de admisie; 6 — supapă de refulare.

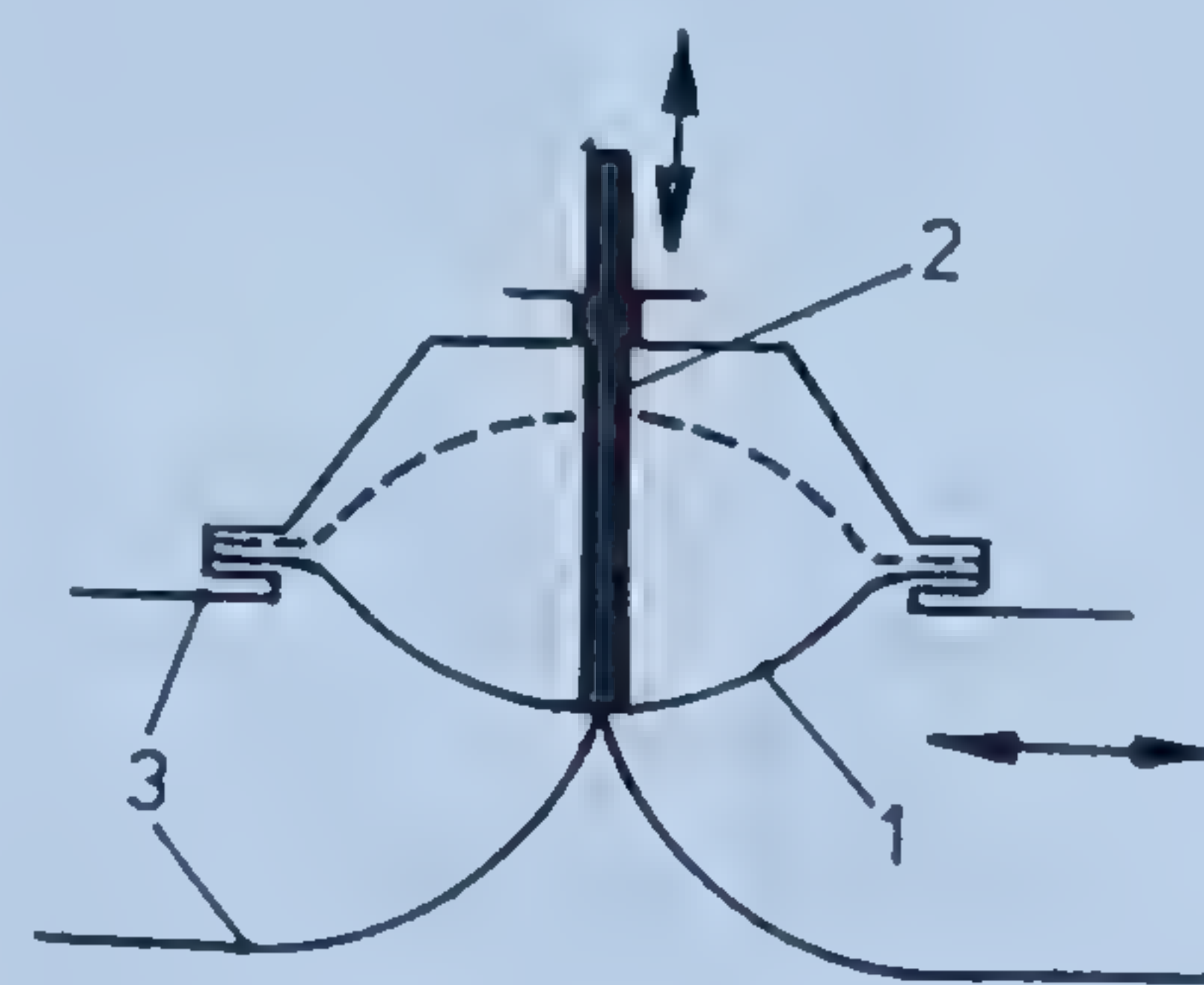


Fig. 4. Ventil cu diafragmă: 1 — diafragmă; 2 — tijă; 3 — corpul ventilului.

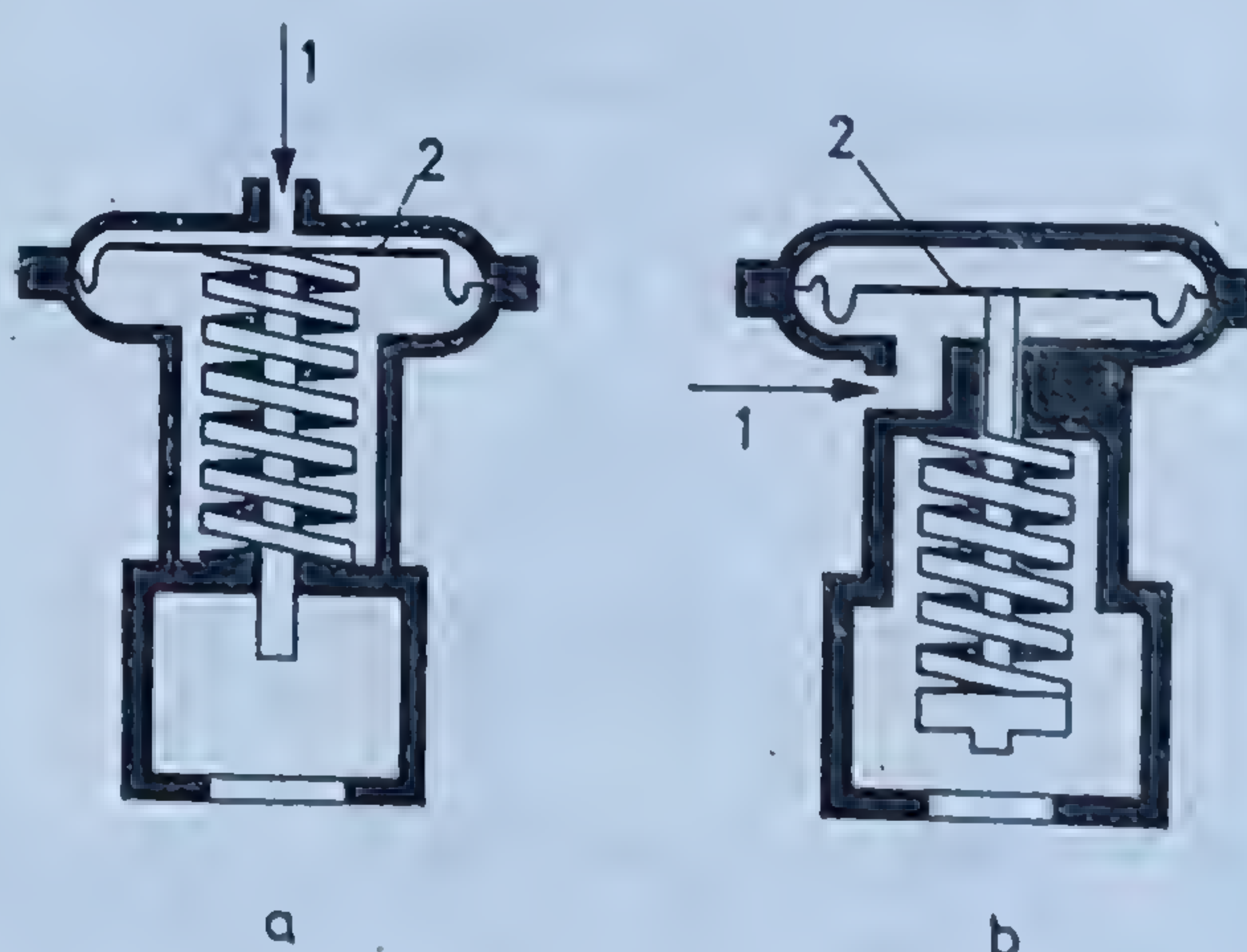


Fig. 5. Dispozitive de acționare ale ventilelor pneumatice de reglare, pentru ventil normal deschis (a) și pentru ventil normal închis (b):

1 — intrare aer comprimat pentru acționare; 2 — diafragmă

DIAGRAMA POURBAIX

spre poziția închis (ventil normal deschis) de către d. supusă aerului de comandă, sau spre poziția deschis (ventil normal închis). În industrie se mai întâlnesc și alte tipuri de d. pentru unele tipuri de celule de electroliză, pentru separarea lichidelor, a gazelor, ș.a. Acestea însă diferă principal de cele prezentate anterior, descrierea lor fiind comună cu cea a utilajelor pe care sînt montate.

Bibl.: Perry, H., J. *Chemical Engineers Handbook*, Fourth Edition, McGraw Hill Book Co, New York, Tokio, 1963; Cârloganu, C., *Introducere în ingineria reacțiilor chimice*, Ed. Tehnică, București, 1980; Bratu A.E., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1985.

DIAGRAMA POURBAIX, diagramă de faze, construită pentru diverse sisteme metal- H_2O , pe bază de date termodinamice, extrem de utilă pentru decelarea domeniilor de instabilitate (coroziune), de stare pasivă și de imunitate a metalelor; în ordonată figurează potențialul, iar în abscisă pH-ul mediului apos, aflat în contact cu metalul. Diversele linii separatoare au semnificații date (v. *Coroziunea metalelor*) și se referă la concentrații de ioni metalici M^{2+} (produs de coroziune) de 10^{-6} M și la temperatură standard ($25^\circ C$); la concentrații de ioni metalici M^{2+} mai mici, coroziunea se consideră neglijabilă. Deseori, datele termodinamice sînt insuficiente pentru aprecierea zonelor de stabilitate și instabilitate, ceea ce necesită coroborarea lor cu informații cinetice. Uneori pe diagramă se marchează și liniile (întrerupte) care reprezintă potențialele redox ale sistemelor O_2/H_2O și H^+/H_2 în funcție de pH. Ele au panta negativă ($-0,059$ V/unitate pH). Se reține, ca regulă generală, dependența de potențial și pH a dreptelor oblice din diagramă, dependența numai de potențial a orizontalelor și dependența numai de pH a verticalelor (fig. 1). Linia întreruptă care corespunde echili-

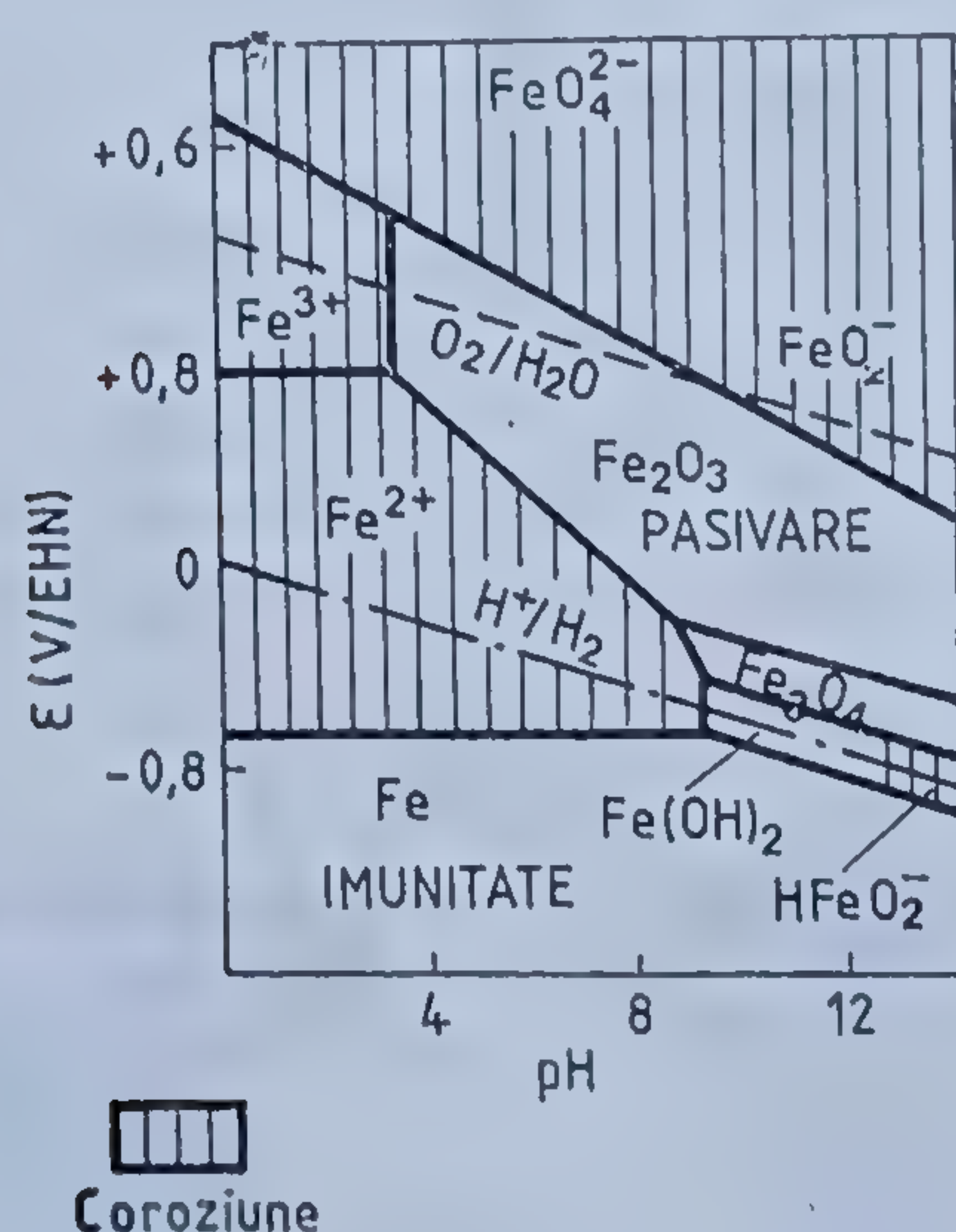


Fig. 1. Diagrama Pourbaix a sistemului Fe- H_2O ; $c_{Fe^{2+}} = 10^{-6}$, $25^\circ C$.

brului electrodului de hidrogen se găsește deasupra domeniului de imunitate a fierului, pe toată lungimea scării de pH. Aceasta demonstrează posibilitatea atacului corosiv al fierului, cu descărcarea hidrogenului ($Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$), la orice pH. Totuși, la un pH cuprins între 0,4 și 12,5, grație formării unei pelicule de $Fe(OH)_2$ protectoare, se poate instala pasivarea metalului (v. *Pasivarea metalelor*).

La $pH > 12,5$ stratul pasivant se distruge, formându-se $HFeO_2^-$, solubil, și distrugerea metalului are loc prin fisurarea caustică a oțelului (formă de coroziune fisurantă sub tensiune). La potențiale mai pozitive se creează condiții pentru formarea oxizilor Fe_2O_3 și Fe_3O_4 , avînd proprietăți pasivante, între limite de pH variabile, iar la potențiale și mai pozitive, pe tot intervalul de pH, se refac condițiile de coroziune (FeO_4^{2-} , $HFeO_2^-$). Analizînd d.P. a sistemului Fe- H_2O rezultă că evitarea coroziunii fierului este posibilă prin negativarea potențialului pînă în zona de imunitate (v. *Protecție catodică*) sau pînă în zona de pasivare, adiacentă (1); prin creșterea potențialului (peste o valoare dată a pH-ului), pînă în zona de pasivare (v. *Protecție anodică*) (2) sau, între anumite limite de potențial, prin mărirea pH-ului (3). În fig. 2 este reprezentată d.P. pentru sistemul Cu- H_2O .

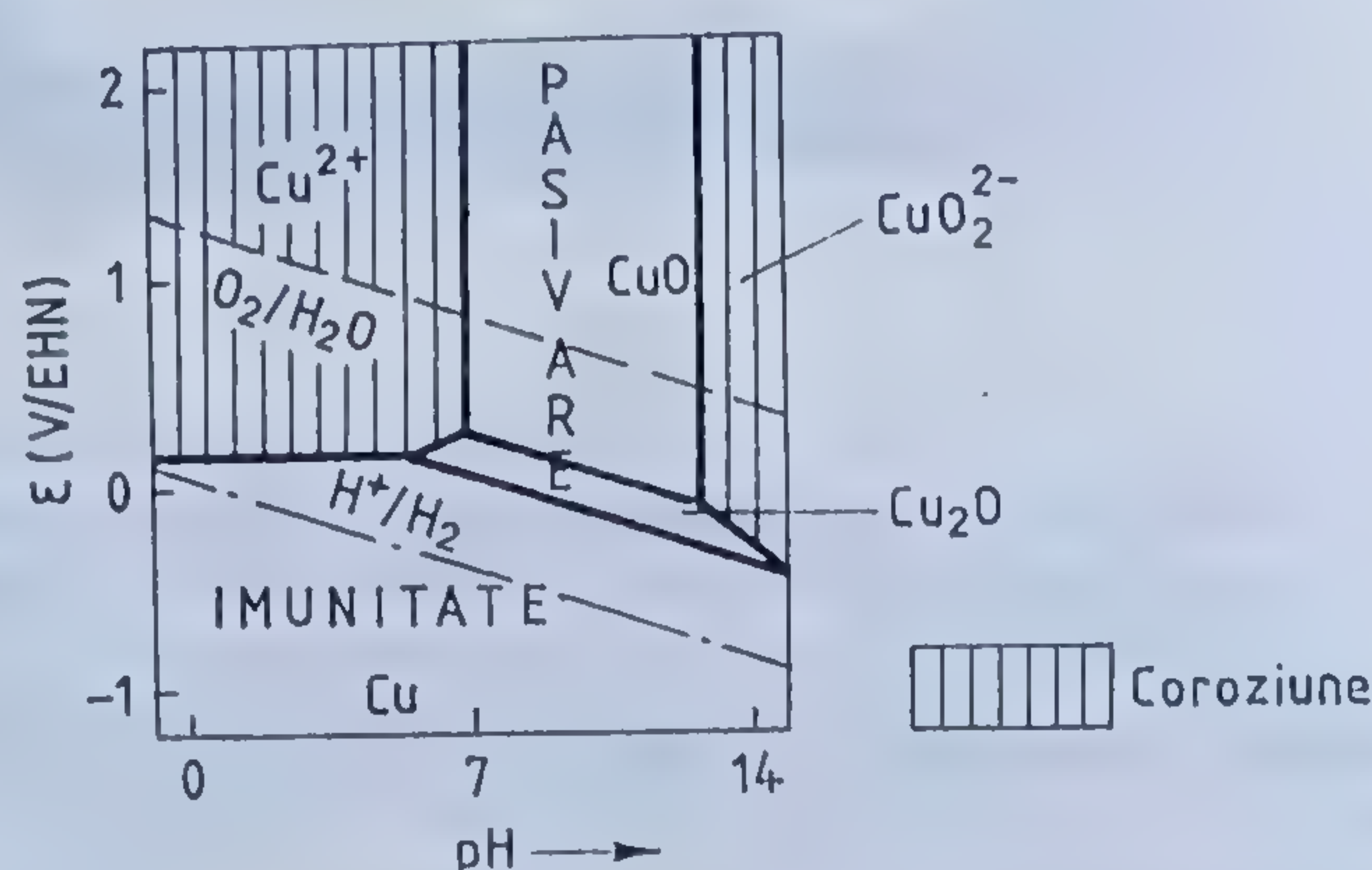


Fig. 2. Diagrama Pourbaix a sistemului Cu- H_2O ; $c_{Cu^{2+}} = 10^{-6}$, $25^\circ C$.

Se observă că linia potențialelor electrodului de hidrogen se situează în interiorul zonei de imunitate, ceea ce explică stabilitatea cuprului față de hidracizi; este posibilă doar reacția de oxidare a hidrogenului ($H_2 + Cu^{2+} \rightarrow 2H^+ + Cu$), dacă soluția este lipsită de oxigen, electroliti (săruri, acizi, hidroxizi) oxidanți și generatori de complex. În prezența oxigenului sau a unor oxidanți (deci la pozitivarea potențialului, v. fig. 2) atacul corosiv are loc la pH acid, cu formarea Cu^{2+} ; la pH-uri alcaline se constată pasivarea (formarea de Cu_2O și CuO), dar la pH-uri puternic alcaline este posibilă, din nou, coroziunea, prin formarea anionului CuO_2^{2-} , solubil. Dacă acoperirea cu CuO sau Cu_2O este parțială, este posibilă coroziunea locală. Printre agenții complexogeni extrem de agresivi sînt CN^- și NH_3 , a căror prezență modifică diagrama. Deoarece se bazează pe date termodinamice, d.P. trebuie utilizate cu precauție. Ca întotdeauna, la abordarea sistemelor practice este necesară coroborarea datelor termodinamice cu cele cinetice. De aceea, se va ține seama că: d.P. este construită cu ajutorul unor date referitoare la echilibru, stare rar întâlnită în practică; că, în ceea ce privește pH-ul din diagramă, el se referă la zona învecinată metalului și se ignoră abaterile spre valori mai mari (suprafețe catodice) sau spre valori mai mici (suprafețe anodice), în raport cu valorile care se măsoară experimental în volumul soluției corosive; că d.P. nu oferă informații despre viteza reacției de coroziune; că datele experimentale despre starea pasivă permit construirea de d.P. empirice, de mare utilitate practică. Fig. 3-9 reproduc d.P. pentru câteva metale uzuale, iar tabelul 1 (p. 41,42) conține informații despre stabilitatea și, respectiv, instabilitatea metalelor menționate, în diverși electroliti și diverse gaze.

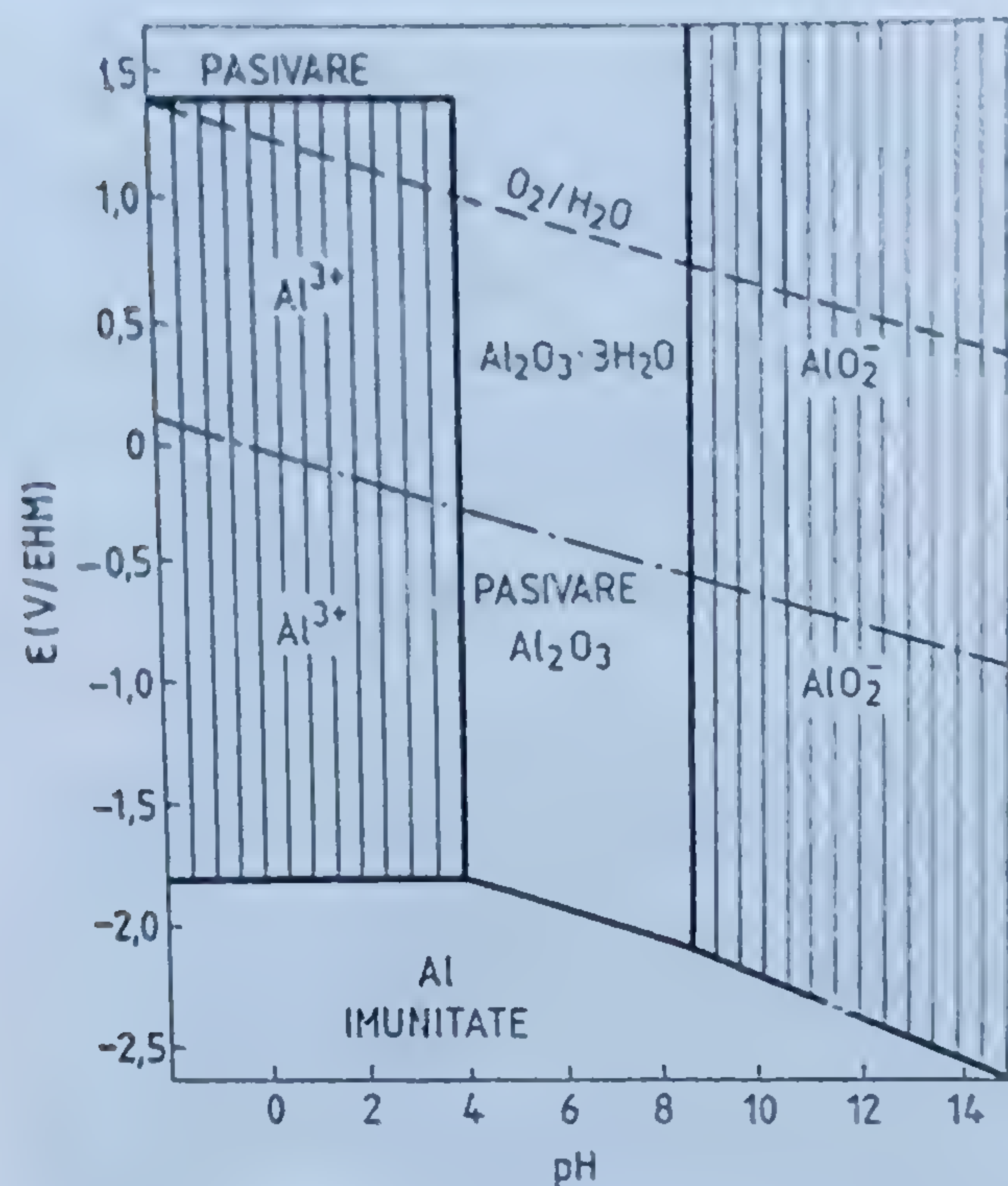


Fig. 3. Diagrama Pourbaix a sistemului Al-H₂O;
 $c_{\text{Al}^{3+}} = 10^{-6}\text{M}$, 25°C.

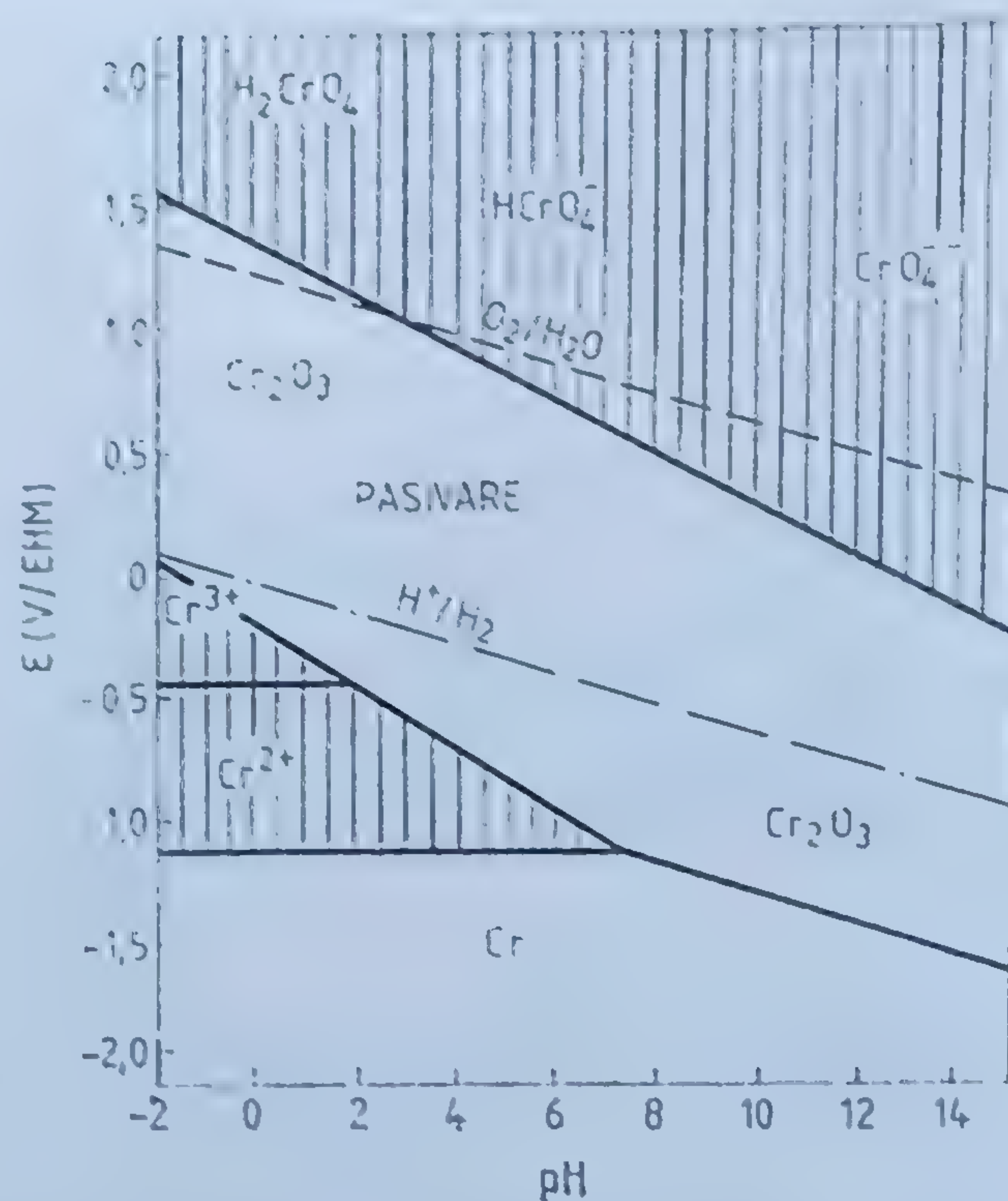


Fig. 5. Diagrama Pourbaix a sistemului Cr-H₂O;
 $c_{\text{Cr}^{3+}} = 10^{-6}\text{M}$, 25°C.

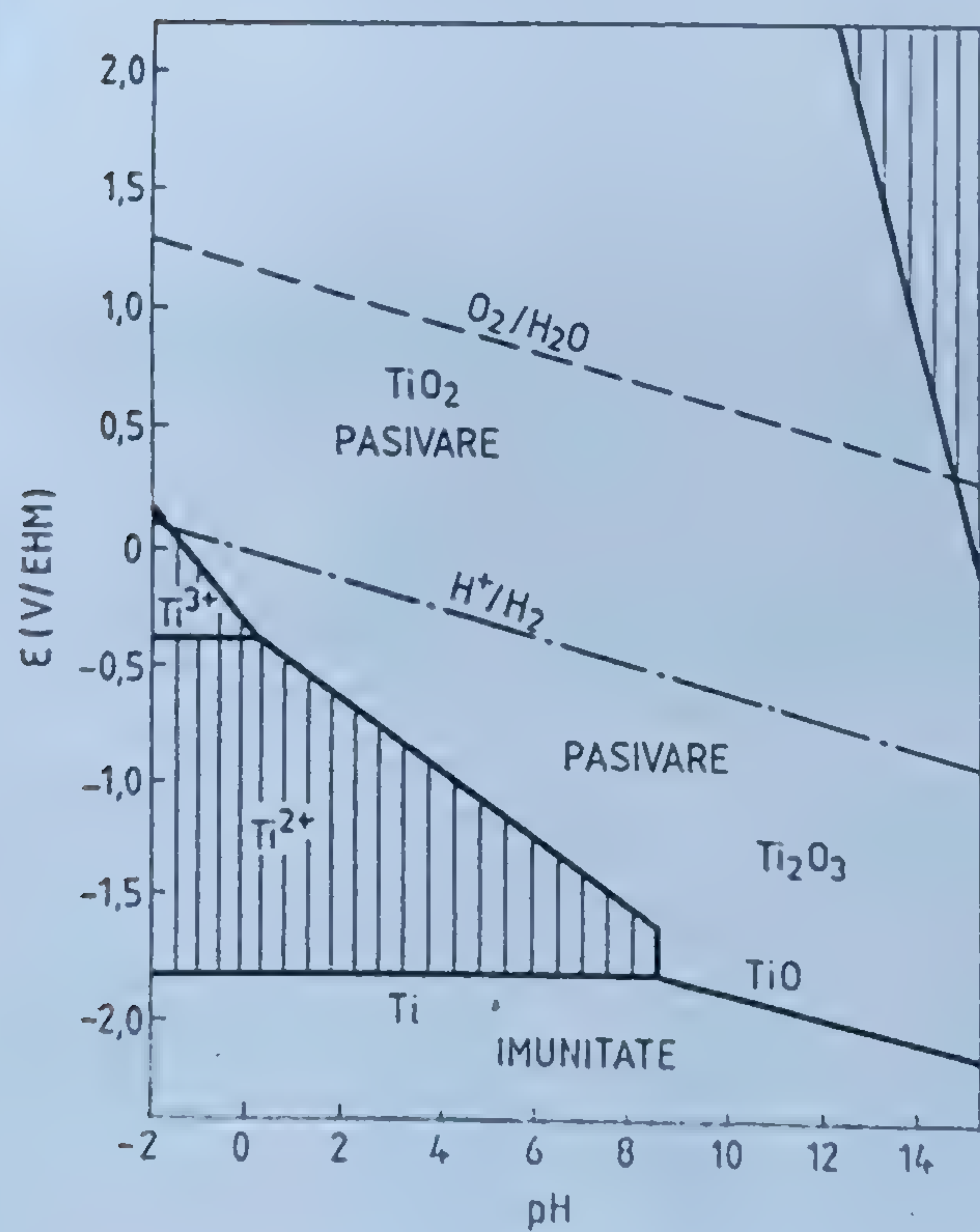


Fig. 4. Diagrama Pourbaix a sistemului Ti-H₂O;
 $c_{\text{Ti}^{3+}} = 10^{-6}\text{M}$, 25°C.

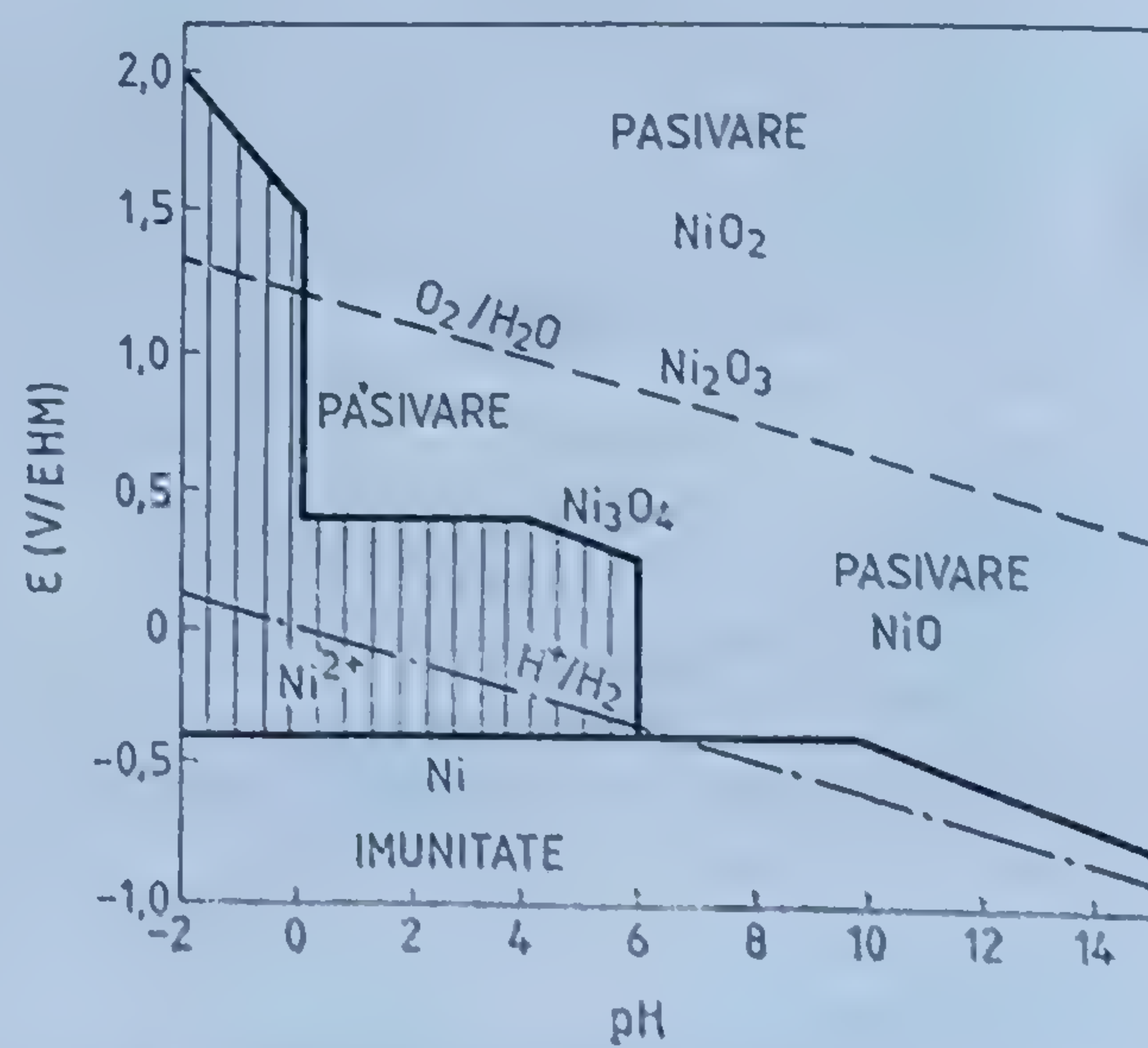


Fig. 6. Diagrama Pourbaix a sistemului Ni-H₂O;
 $c_{\text{Ni}^{2+}} = 10^{-6}\text{M}$, 25°C.

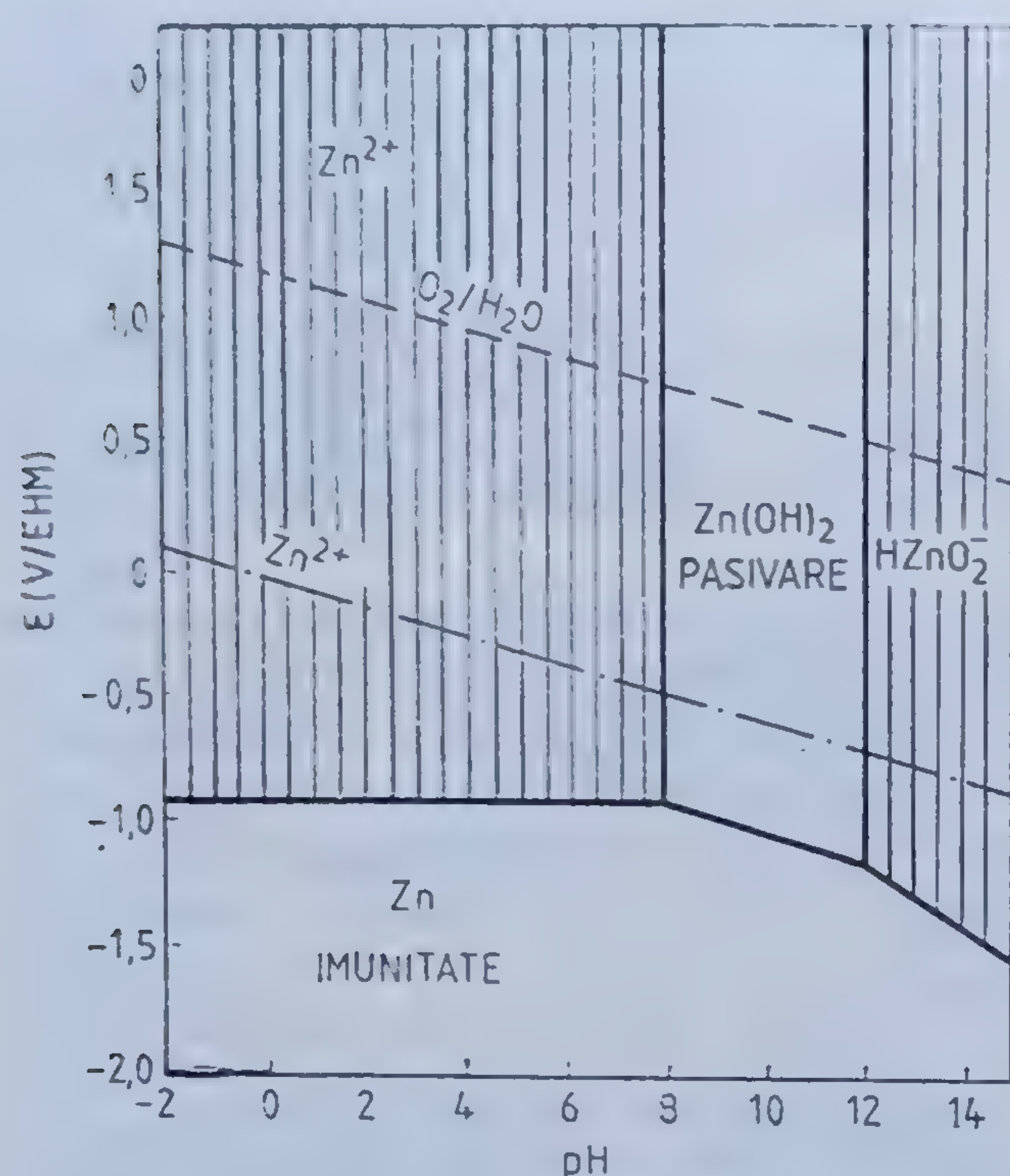


Fig. 7. Diagrama Pourbaix a sistemului Zn-H₂O;
 $c_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-6}\text{M}$, 25°C.

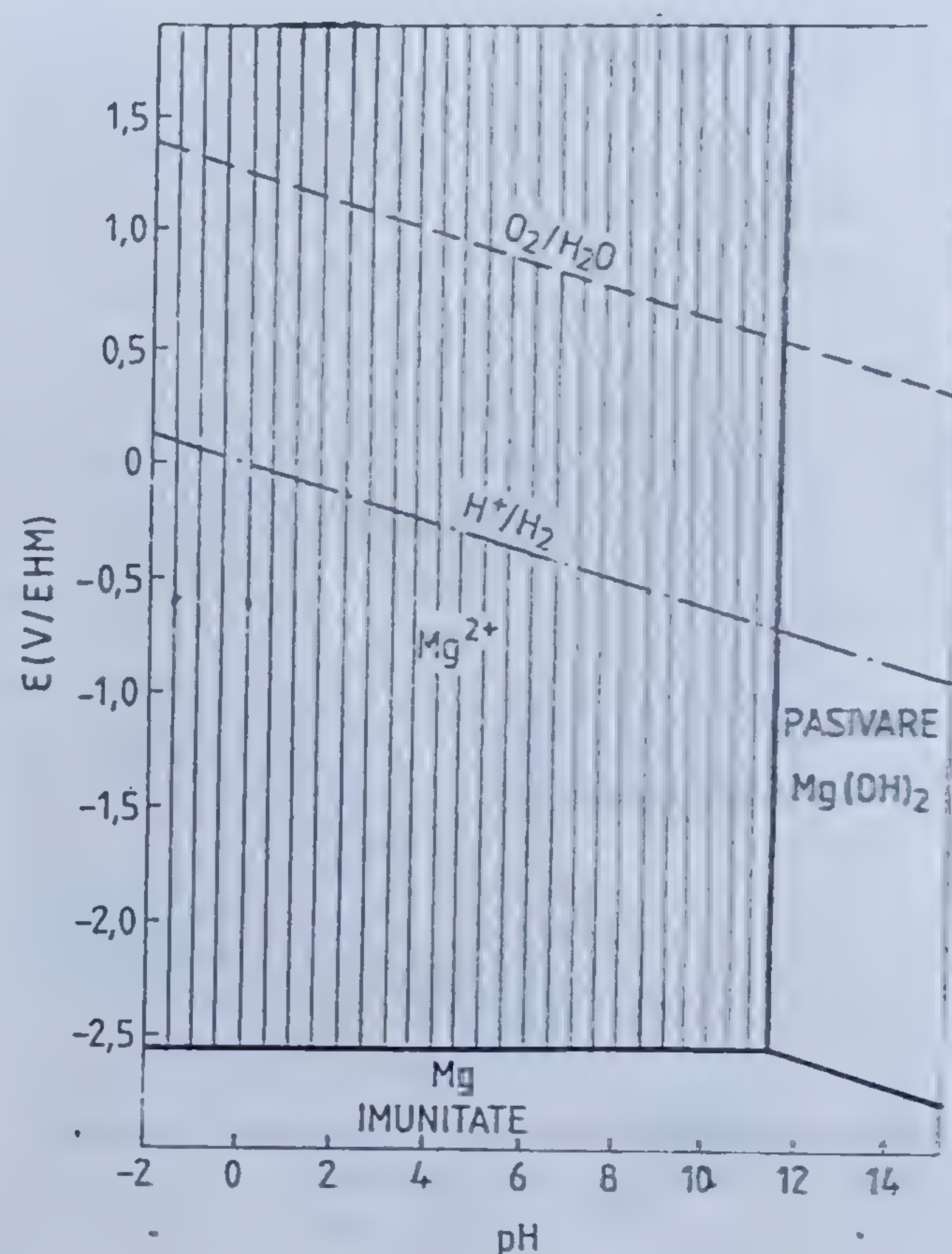


Fig. 9. Diagrama Pourbaix a sistemului Mg-H₂O;
 $c_{\text{Mg}^{2+}} = 10^{-6}\text{M}$, 25°C.

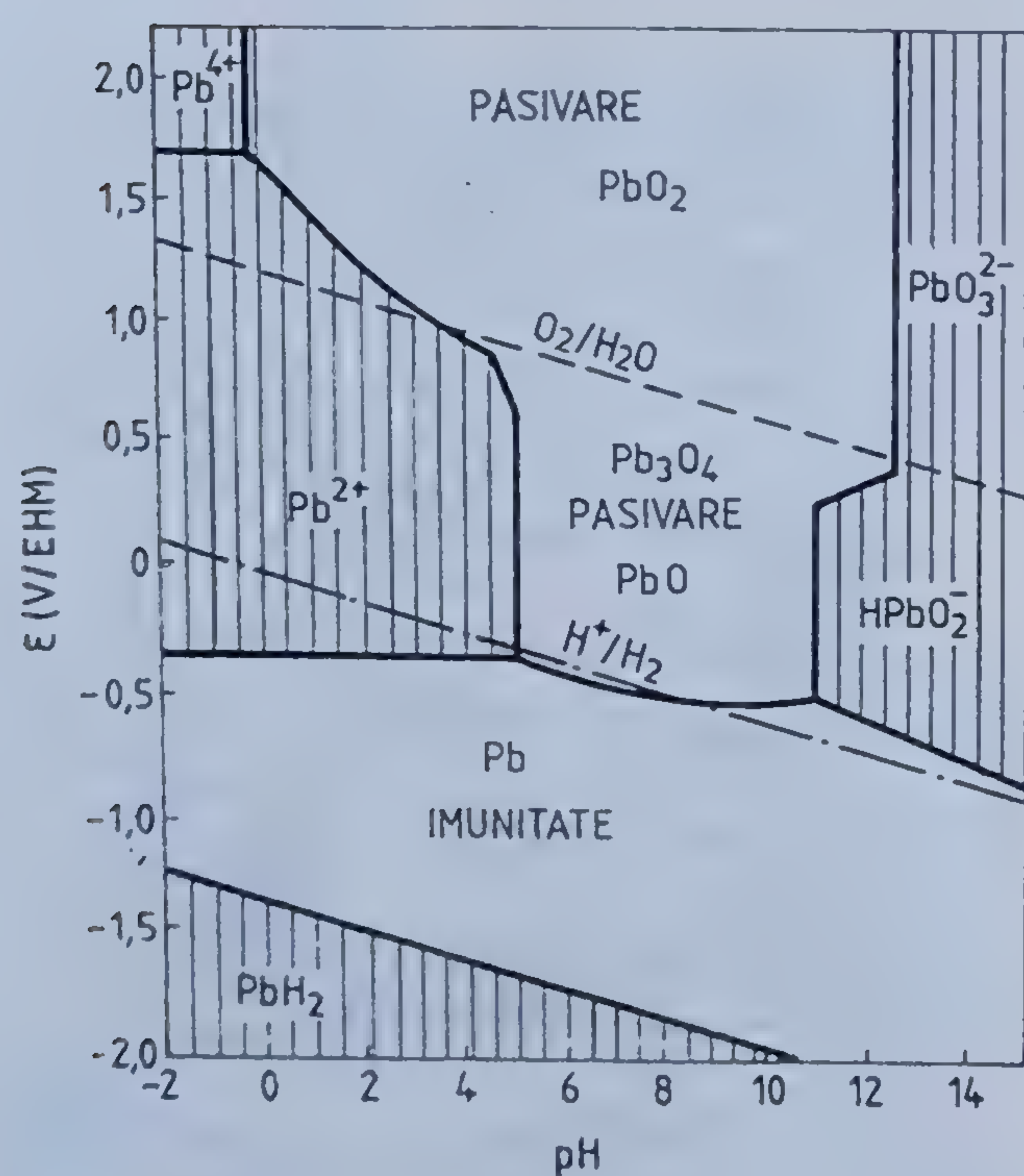


Fig. 8. Diagrama Pourbaix a sistemului Pb-H₂O;
 $c_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-6}\text{M}$, 25°C.

Bibl.: Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, 1966; Oniciu, L., și col., *Coroziunea metalelor*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1986, sect. 3.

DIALCHILSULFAȚI, $\text{R}^1\text{O}-\text{SO}_2-\text{OR}^2$, esteri neutri ai acidului sulfuric cu alcoolii, simetrici când R^1 și R^2 sînt identici, asimetrici când radicalii sînt diferiți. În tabelul 1 sînt prezentate constantele fizice ale unor d.

Tabelul 1

Alchil sulfat	Formula	M	p.t., °C	p.f., °C
Dimetil	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$	126,11	-31	188 (desc.)
Diethyl	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$	154,18	-25	208 (desc.)
Di-n-propil	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$	182,24		
Di-i-propil	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$	182,24	-19	
Di-n-butil	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$	210,29		
Di-n-pentil	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$	238,34	14	
Di-n-hexil	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}$	266,40	12	
Di-n-heptil	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{S}$	294,45		

Tabelul 1

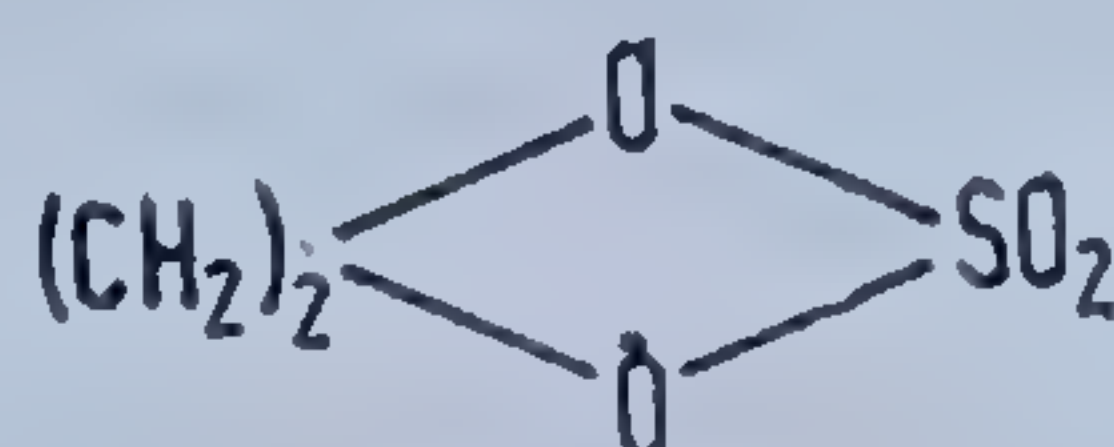
Stabilitatea și instabilitatea unor metale în electrolizi și gaze

Metala	Stabilitate	Instabilitate (corozivare)
1	2	3
Fe	H_2CrO_4, HNO_3 conc. $H_2SO_4 > 70\%$, $HF > 70\%$ Multe soluții alcaline $KMnO_4 > 1 \text{ g/l}$, $H_2O_2 > 3 \text{ g/l}$ K_2CrO_4	Ceilalți acizi Alcalii concentrate fierbinți (sub tensiune → fisurarea caustică) $KMnO_4 < 1 \text{ g/l}$, $H_2O_2 < 3 \text{ g/l}$ Săruri oxidante ($FeCl_3$, $CuCl_2$, $NaNO_2$) Săruri care hidrolizează ($AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$)
Cu	Aer $< 450^\circ C$, $Cl_2 < 200^\circ C$, SO_2 uscat $< 300^\circ C$, $NH_3 < 500^\circ C$, $H_2S < 300^\circ C$ Acizi neoxidanți, dezaerați, $HCl < 10\%$ ($< 70^\circ C$), $HF < 70\%$ ($< 100^\circ C$), $H_2SO_4 < 60\%$ ($< 100^\circ C$),	Aer $> 450^\circ C$, $Cl_2 > 200^\circ C$, F_2, SO_2 umed, $NH_3 > 500^\circ C$, $H_2O_{(g)} > 500^\circ C$, $H_2S > 300^\circ C$, HNO_3, H_2SO_4 conc. cald, acizi aerați, $HCl > 10\%$
H	H_3PO_4 (temp. ord.), CH_3COOH (temp. ord.) Soluții diluate de $NaOH$, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3, $KMnO_4$, K_2CrO_4, $NaClO_3$, soluții de sulfati dezaerate, stagnante, azotați, cloruri, apă de mare Gaze uscate, ca de ex. CO, CO_2, F_2, Cl_2, Br_2, SO_2, H_2, $O_2 < 200^\circ C$, Fe_3O_4, ClF_3, ClO_3F	Soluții concentrate de $NaOH$, KOH, NH_4OH, $NaCN$, KCN, $NaClO$ Săruri oxidante, ca de ex. $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuCl_2$, $Hg(NO_3)_2$, $AgNO_3$, soluții aerate, agitate, de săruri Gaze umede ca SO_2, H_2S, CS_2, CO_2, Cl_2, Br_2, H_2 (cu conținut de O_2), O_2 (uscat) $> 200^\circ C$
Mg	$HF > 2\%$, H_2CrO_4 lipsit de Cl^- și SO_4^{2-} $NaOH$, $KOH < 60^\circ C$, $NaClO$, NH_4OH conc. cromati, fluoruri, nitrati, fosfați de Na, K, Ca, Ba, Mg, Al Gaze uscate, ca F_2, Br_2, H_2S, SO_2, freoni uscați	Acizi anorganici, acizi organici $NaOH$, $KOH > 60^\circ C$ Cloruri, bromuri, ioduri, sulfati, persulfati, clorati, hipocloriti, săruri de metale grele (care sînt deplasate de Mg) Cl_2, I_2, NO, NO_2, halogenuri de alchil, freoni umezi
Al	Acizii acetic, citric, tartric, boric, la tempe- ratura camerei, $HNO_3 > 80\%$ ($< 50^\circ C$), acizi organici grași $Ca(OH)_2$, $NH_4OH > 10\%$ ($< 50^\circ C$) ($NH_4)_2S$, Na_2SiO_3 Sulfati, azotați, fosfați și acetati de NH_4, Na, K, Ca, Ba, Mg, Mn, Zn, Cd, Al, $NaClO$ (+ Na_2SO_3), $NaClO_4$ (fără Cl^-), $KMnO_4$ (temp. ord.) 1–10% Gaze uscate (Br_2, $Cl_2 < 125^\circ C$, $F_2 < 230^\circ C$, HCl, HBr, O_2, SO_2, H_2S, CO_2, NO, NO_2, NH_3) freoni, mulți derivați clorurați ai hidro- carburilor	HCl, HBr, H_2SO_4, HF, $HClO_4$, H_3PO_4, acid formic, CH_3COOH, $(COOH)_2$ $LiOH$, $NaOH$, KOH, $Ba(OH)_2$, NH_4OH 10%, Na_2S, $NaCN$ Săruri ale metalelor grele (Hg, Sn, Cu, Ag, Pb, Co, Ni), $NaClO_4$ (+ Cl^-), $NaClO$, $Ca(ClO)_2$ Gaze umede, ca SO_2, SO_3, Cl_2, HCl, NH_3 etc. CCl_4, CH_2Cl_2, CH_3Br
Ti	HNO_3 (plină la fierbere), apa regală (temp. ord.), $H_2SO_4 < 10\%$, $HCl < 10\%$ (temp. ord.), $H_3PO_4 < 30\%$ ($25^\circ C$), $H_3PO_4 < 5\%$ (fierbere), H_2CrO_4, CH_3COOH, $(COOH)_2$, acid lactic și acid formic (temp. ord.) Sol. alcaline diluate la temp. ord.; $NaClO$ Soluțiile multor săruri, cloruri și săruri oxi- dante, până la temp. fierbere (ex. $FeCl_3$, $CuCl_2$...) Cl_2, ClO_2 (umed) aer, $O_2 < 425^\circ C$, $N_2 < 700^\circ C$, $H_2 < 750^\circ C$	$H_2SO_4 > 10\%$, $HCl > 10\%$, HF, HNO_3 fumans (temp. ridicată), $H_3PO_4 > 30\%$ ($25^\circ C$), H_3PO_4 $> 5\%$ (fierbere), CCl_3COOH (fierbere) ($COOH)_2$ fierbere, acid formic fierbere Soluții alcaline concentrate fierbinți Fluoruri (AlF_3), $AlCl_3$ conc., la fierbere, $MgCl_2$ idem, $CaCl_2$ idem F_2, Cl_2 (uscat), aer, $O_2 > 500^\circ C$, $N_2 > 800^\circ C$, $H_2 > 750^\circ C$
Cr	$HNO_3 < 50\%$ ($< 75^\circ C$), H_2SO_4 + $CuSO_4$, H_2SO_4 + $Fe_2(SO_4)_3$, $H_2SO_4 < 5\%$ (la temp. ord., aerat, soluții ale SO_2, H_3PO_4 (aerat, la temp. ord.) Soluții alcaline diluate, la temp. ord.	HCl, HBr, HI, HNO_3 (conc.) și temp. înalte, $H_2SO_4 > 5\%$ $> 50^\circ C$, HF, H_2SiF_6, $HClO_3$, $H_3PO_4 > 60\%$ $> 700^\circ C$, H_2CrO_4 Soluții alcaline conc., azotate, la temp. ridi- cate

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
	Multe săruri (fără halogenuri)	Halogenuri, săruri oxidante (FeCl_3 , CuCl_2 , HgCl_2 , NaClO), săruri cu hidroliză acidă (ZnCl_2 , AlCl_3) cauzează coroziunea generală; alte halogenuri cauzează pitting și crevase; tiosulfați și ditioniți
	$\text{O}_2 < 1100^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O} < 850^\circ\text{C}$, $\text{SO}_2 < 650^\circ\text{C}$, H_2S , $\text{S}_2 < 500^\circ\text{C}$, $\text{NH}_3 < 500^\circ\text{C}$, Cl_2 , $\text{HCl} < 300^\circ\text{C}$, F_2 , $\text{HF} < 250^\circ\text{C}$	$\text{O}_2 > 1100^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O} > 850^\circ\text{C}$, $\text{SO}_2 > 650^\circ\text{C}$, H_2S , $\text{S}_2 > 500^\circ\text{C}$, $\text{NH}_3 > 500^\circ\text{C}$, Cl_2 , $\text{HCl} > 300^\circ\text{C}$, F_2 , $\text{HF} > 250^\circ\text{C}$
Ni	Acizi neoxidanți diluați, H_2SO_4 dezaerat ($< 80\%$, temp. ord.), HCl dezaerat ($< 15\%$, temp. ord.), HCl aerat ($< 1\%$, temp. ord.), HF (temp. ord.), acizi organici diluați, dezaerați, H_3PO_4 pur, dezaerat, temp. ord. LiOH , NaOH , KOH , la orice conc., până la fierbere, $\text{NH}_4\text{OH} < 1\%$. Multe săruri neoxidante, NaClO_4 , KMnO_4 (temp. ord.) Halogeni uscați $< 200^\circ\text{C}$, acizi halogenați uscați $< 200^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}} < 500^\circ\text{C}$, $\text{H}_2 < 550^\circ\text{C}$, $\text{SO}_2 < 400^\circ\text{C}$, $\text{S}_2 < 300^\circ\text{C}$.	Acizi oxidanți, HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4 > 80\%$, HF (temp. ridicată), H_3PO_4 conc. fierbinte, acizi organici aerați $\text{NH}_4\text{OH} > 1\%$ Multe săruri oxidante (FeCl_3 , CuCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaClO) Halogenuri umede și acizi halogenați umezi, $\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}} > 500^\circ\text{C}$, $\text{Cl}_2 > 450^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{S} > 65^\circ\text{C}$, NH_3 temp. înaltă, $\text{S}_2 > 300^\circ\text{C}$
Zn	— Soluții alcaline $\text{pH} < 12$ Na_2CrO_4 , $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$, Na_2SiO_3 , $(\text{NaPO}_3)_6$ (inhibitori, 1 g/l, temp. ord.) N_2 , CO_2 , CO , N_2O_7 , Cl_2 uscat, NH_3 uscat	Orice acid organic și anorganic Soluții alcaline având $\text{pH} > 12$ Soluții saline aerate Cl_2 umed, C_2 , H_2 umed
Pb	$\text{H}_2\text{SO}_4 < 96\%$, temp. ord., $\text{H}_2\text{SO}_4 < 80\%$ la 100°C , H_3PO_4 tehnic, H_2CrO_4 , $\text{HF} < 60\%$ temp. ord., H_2SO_3 Soluții alcaline $\text{pH} < 11$, $\text{NH}_4\text{OH} < 1\%$, Na_2CO_3 Sulfați, carbonați, hidrogeno-carbonați, NaClO_4 pur Cl_2 umed sau uscat $< 100^\circ\text{C}$, Br_2 uscat, la temp. ord., SO_2 , SO_3 , H_2S	$\text{H}_2\text{SO}_4 > 96\%$ temp. ord., $\text{H}_2\text{SO}_4 > 70\%$, la fierbere, H_3PO_4 pur, $\text{HNO}_3 < 80\%$, HCl , acizi organici LiOH , NaOH , KOH , având $\text{pH} > 12$, $\text{NH}_4\text{OH} > 1\%$ FeCl_3 , NaClO_4 impur (+ NaCl), azotați, acetati $\text{Cl}_2 > 100^\circ\text{C}$, Br_2 umed sau la temp. ridicată HF

O clasă deosebită o constituie alchilsulfații care sînt esterii neutri ciclici ai acidului sulfuric cu un alcool dihidroxilic:



Pînă la dihexilsulfați, d. sînt lichizi. Solubilitatea în apă este mică, în solvenți polari și în hidrocarburi aromatice este nelimitată. Punctele de fierbere sînt ridicate. În stare pură d. reacționează ca substanțe neutre. Între monoalchilsulfați și d. se stabilește un echilibru care poate fi deplasat spre dreapta, prin distilarea d. sau prin legarea acidului sulfuric:



Ca esterii, d. hidrolizează baze sau acizi. Principala proprietate se bazează pe capacitatea de alchilare, aceasta scînzînd

în seria omoloagă. Cu oxizii, halogenurile, carbonații multor metale, la 160°C se formează sulfații metalelor respective. O grupă metilică din dimetilsulfat poate fi clorurată la temperatură ridicată și sub acțiunea luminii ultraviolete. Produsul rezultat reacționează ca dimetilsulfatul, introducînd în reacțiile de alchilare grupe clorometilice.

Obținere. Dimetil- și dietil-sulfatul au fost obținuți pentru prima dată, în 1835, de Dumas și Pelligot prin distilarea unui amestec de acid sulfuric și alcool. Ca agenți de alchilare au fost utilizați în 1900 de Ullman și Wenner.

— Prin reacția dimetileterului cu trioxidul de sulf se produce industrial cantități importante de dimetilsulfat:



Reacția se desfășoară la 70°C în coloane de aluminiu sau oțel inoxidabil în care se introduc stoechiometric dimetileter gazos la partea inferioară și în contracurent, de sus în jos, trioxid de sulf lichid. Transformarea cantitativă se realizează prin staționarea timp de câteva ore a produsului rezultat la baza turnului în vase de liniștire, menținute la temperatura de reacție. Produsul de reacție brut se purifică prin distilare în vid de pe sulfat de sodiu anhidru. Metoda nu se aplică d. superiori.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
	Multe săruri (fără halogenuri)	Halogenuri, săruri oxidante (FeCl_3 , CuCl_2 , HgCl_2 , NaClO), săruri cu hidroliză acidă (ZnCl_2 , AlCl_3) cauzează coroziunea generală; alte halogenuri cauzează pitting și crevase; tiosulfați și ditioniți
	$\text{O}_3 < 1100^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O} < 850^\circ\text{C}$, $\text{SO}_2 < 650^\circ\text{C}$, H_2S , $\text{S}_2 < 500^\circ\text{C}$, $\text{NH}_3 < 500^\circ\text{C}$, Cl_2 , $\text{HCl} < 300^\circ\text{C}$, F_2 , $\text{HF} < 250^\circ\text{C}$	$\text{O}_3 > 1100^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O} > 850^\circ\text{C}$, $\text{SO}_2 > 650^\circ\text{C}$, H_2S , $\text{S}_2 > 500^\circ\text{C}$, $\text{NH}_3 > 500^\circ\text{C}$, Cl_2 , $\text{HCl} > 300^\circ\text{C}$, F_2 , $\text{HF} > 250^\circ\text{C}$
Ni	Acizi neoxidanți diluați, H_2SO_4 dezaerat ($< 80\%$, temp. ord.), HCl dezaerat ($< 15\%$, temp. ord.), HCl aerat ($< 1\%$, temp. ord.), HF (temp. ord.), acizi organici diluați, dezaerați, H_3PO_4 pur, dezaerat, temp. ord. LiOH , NaOH , KOH , la orice conc., plină la fierbere, $\text{NH}_4\text{OH} < 1\%$. Multe săruri neoxidante, NaClO_4 , KMnO_4 (temp. ord.) Halogeni uscați $< 200^\circ\text{C}$, acizi halogenați uscați $< 200^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}} < 500^\circ\text{C}$, $\text{H}_2 < 550^\circ\text{C}$, $\text{SO}_2 < 400^\circ\text{C}$, $\text{S}_2 < 300^\circ\text{C}$.	Acizi oxidanți, HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4 > 80\%$, HF (temp. ridicată), H_3PO_4 conc. fierbinte, acizi organici aerați $\text{NH}_4\text{OH} > 1\%$ Multe săruri oxidante (FeCl_3 , CuCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaClO) Halogenuri umede și acizi halogenați umezi, $\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}} > 500^\circ\text{C}$, $\text{Cl}_2 > 450^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{S} > 65^\circ\text{C}$, NH_3 temp. înaltă, $\text{S}_2 > 300^\circ\text{C}$
Zn	Soluții alcaline $\text{pH} < 12$ Na_2CrO_4 , $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$, Na_2SiO_3 , $(\text{NaPO}_3)_6$ (inhibitori, 1 g/l, temp. ord.) N_2 , CO_2 , CO , N_2O_7 , Cl_2 uscat, NH_3 uscat	Orice acid organic și anorganic Soluții alcaline având $\text{pH} > 12$ Soluții saline aerate Cl_2 umed, C_2 , H_2 umed
Pb	$\text{H}_2\text{SO}_4 < 96\%$, temp. ord., $\text{H}_2\text{SO}_4 < 80\%$ la 100°C , H_3PO_4 tehnic, H_2CrO_4 , $\text{HF} < 60\%$ temp. ord., H_2SO_8 Soluții alcaline $\text{pH} < 11$, $\text{NH}_4\text{OH} < 1\%$, Na_2CO_3 Sulfați, carbonați, hidrogeno-carbonați, NaClO_4 pur Cl_2 umed sau uscat $< 100^\circ\text{C}$, Br_2 uscat, la temp. ord., SO_2 , SO_3 , H_2S	$\text{H}_2\text{SO}_4 > 96\%$ temp. ord., $\text{H}_2\text{SO}_4 > 70\%$, la fierbere, H_3PO_4 pur, $\text{HNO}_3 < 80\%$, HCl , acizi organici LiOH , NaOH , KOH , având $\text{pH} > 12$, $\text{NH}_4\text{OH} > 1\%$ FeCl_3 , NaClO_4 impur (+ NaCl), azotați, acetati $\text{Cl}_2 > 100^\circ\text{C}$, Br_2 umed sau la temp. ridicată HF

O clasă deosebită o constituie alchilsulfații care sînt esterii neutri ciclici ai acidului sulfuric cu un alcool dihidroxilic:



Pînă la dihexilsulfați, d. sînt lichizi. Solubilitatea în apă este mică, în solvenți polari și în hidrocarburi aromatice este nelimitată. Punctele de fierbere sînt ridicate. În stare pură d. reacționează ca substanțe neutre. Între monoalchilsulfați și d. se stabilește un echilibru care poate fi deplasat spre dreapta, prin distilarea d. sau prin legarea acidului sulfuric:



Ca esterii, d. hidrolizează bazic sau acid. Principala proprietate se bazează pe capacitatea de alchilare, aceasta scăzînd

în seria omoloagă. Cu oxizii, halogenurile, carbonații multor metale, la 160°C se formează sulfații metalelor respective. O grupă metilică din dimetilsulfat poate fi clorurată la temperatură ridicată și sub acțiunea luminii ultraviolete. Produsul rezultat reacționează ca dimetilsulfatul, introducînd în reacțiile de alchilare grupe clorometilice.

Obținere. Dimetil- și dietil-sulfatul au fost obținuți pentru prima dată, în 1835, de Dumas și Peligot prin distilarea unui amestec de acid sulfuric și alcool. Ca agenți de alchilare au fost utilizați în 1900 de Ullman și Wenner.

— Prin reacția dimetileterului cu trioxidul de sulf se produce industrial cantități importante de dimetilsulfat:



Reacția se desfășoară la 70°C în coloane de aluminiu sau oțel inoxidabil în care se introduce stoechiometric dimetileter gazos la partea inferioară și în contracurent, de sus în jos, trioxid de sulf lichid. Transformarea cantitativă se realizează prin staționarea timp de câteva ore a produsului rezultat la baza turnului în vase de liniștire, menținute la temperatura de reacție. Produsul de reacție brut se purifică prin distilare în vid de pe sulfat de sodiu anhidru. Metoda nu se aplică d. superiori.

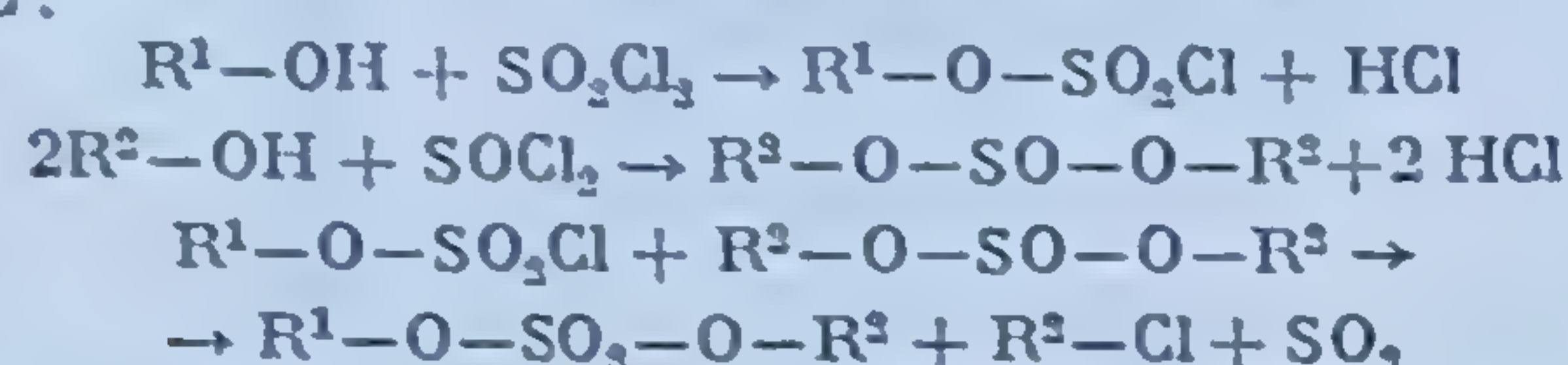
— Prin reacția de adiție a acidului sulfuric la dubla legătură olefinică se obțin, de asemenea, d.:



În general, olefinele terțiare adiționează mai ușor acidul sulfuric decât cele secundare și primare, supunându-se regulii lui Markovnikov. Din reacție rezultă un amestec cu compoziții diferite în funcție de condițiile de reacție, formarea d. fiind avantajată de creșterea presiunii și creșterea concentrației în acid sulfuric până la anumite valori, depășirea acestora favorizând reacțiile de polimerizare.

— D. pot fi obținuți și prin reacția alcoolilor cu acid monoclor-sulfonic, în prezență de sulfat de sodiu.

— D. asimetrici se obțin prin tratarea esterilor cloro-sulfurici (preparați din alcool și clorură de sulfură) cu dialchil-sulfiti (preparați din alcool și clorură de tionil) la 100... 130°C:



D. se utilizează, în principal, ca agenți de alchilare (v. *Alchilare*); se mai utilizează ca generatori de acizi în rășinile termoreactive, ca solvenți selectivi pentru aromatice și în chimia preparativă. D. sînt toxice puternice și la manipularea lor se impun măsuri speciale de protecție.

DIALDEHIDE, DICARBONILICI, COMPUȘI ~

DIALIZĂ, proces de separare prin membrane semipermeabile, care permite difuzia ionilor și micromoleculelor sub acțiunea unui gradient de concentrație. Este cel mai vechi proces de separare, concentrare și/sau purificare a coloizilor de dispersie și a celor moleculari, utilizat de Graham, în 1861. El a folosit ca membrană dializantă o foaie de pergament vegetal pentru separarea „coloizilor”, cum sînt dextrina sau guma arabică, ce nu traversează practic membrana, de așa-numiții „cristaloizi”, cum sînt NaCl, KCl, care difuzează relativ ușor. Procesul se produce prin difuzie, respectiv prin penetrarea membranei de către solvat, și are loc ca urmare a mișcării moleculare datorate gradientului de concentrație. Coeficientul de D_0 este definit de relația:

$$W = D_0 A \Delta C$$

unde W este greutatea transferată, A — suprafața membranei și ΔC — diferența de concentrație între soluțiile de o parte și de alta a membranei. Dacă se au în vedere rezistențele filmelor de soluție existente pe ambele fețe ale membranei și care contribuie semnificativ la rezistența totală a procesului de transfer, atunci coeficientul de d , D_0 este compus din coeficientul de d al membranei D_m și de coeficientul de d al filmului de lichid D_l , astfel încît:

$$\frac{1}{D_0} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_l}$$

Coeficienții de d . pot fi obținuți experimental din cunoașterea coeficientului de difuzie, diametrul particulelor de solvat, diametrul porilor membranei și grosimea membranei. În practică, pentru calcularea coeficienților de d . se folosește măsurarea diferențelor de concentrație la diferite intervale de timp. Astfel, dacă într-un experiment se ia în considerare un sistem alcătuit din două compartimente A și B , avînd volumele și concentrațiile V_A și C_A și, respectiv V_B și C_B , cele două compartimente fiind separate printr-o membrană de grosime d și suprafață A , viteza cu care materialul dializabil trece prin membrană este direct proporțională cu diferența de concentrație dintre cele două compartimente și cu suprafața membranei și invers proporțională cu grosimea membranei. Aceasta presupune că soluțiile pe fiecare parte a membranei sînt suficient de agitate, astfel încît compoziția soluției să fie uniformă pe suprafața membranei; o astfel de condiție este realizată cel mai bine în

celele care permit o curgere rapidă a soluțiilor din A și B și care trec prin membrană în direcții opuse. Dacă coeficienții de d . D sînt egali în fiecare direcție și independenți de concentrație și dacă cele două volume sînt constante în timpul d ., atunci permeabilitatea P este dată de relația:

$$P = \frac{D}{d} = \frac{2,303 V_A V_B}{A(V_A + V_B)} \log \frac{(C_A - C_B)_0}{(C_A - C_B)_t}$$

În felul acesta, măsurarea diferențelor de concentrație în momentul inițial (0) și final (t) al experimentului de d ., alături de alți parametri experimentali, permit calcularea permeabilității membranelor de d . De subliniat faptul că prin d . se pot purifica numai coloizii moleculari (soluții ale compuşilor macromoleculari, biocoloizi) și nu coloizii micelari, precum și solii liofobi a căror stabilitate este asigurată prin adaosul unui exces de electrolit sau unei mici cantități dintr-un coloid de protecție. Procedul se poate aplica pentru separarea unor componente dintr-un amestec în soluție sau pentru recuperarea acestora într-un proces care condiționează și un anumit grad de puritate. Cel mai vechi proces de d . aplicat industrial, cunoscut și utilizat și în țara noastră, este regenerarea soluțiilor de hidroxid de sodiu în fabricarea firelor și fibrelor celulozice prin procedul „viscoză”. Aceste soluții conțin hidroxid de sodiu și hemiceluloze (coloid de la operația de alcalizare a celulozei). Procedul inițial, aplicat în urmă cu 40 ani, utiliza ca membrană de d . o plină de bumbac mercerizat cu textură diagonală, impregnată cu săruri de magneziu. Pentru o bună eficacitate stratul de săruri de magneziu reprezenta 50% din greutatea suportului țesut. În aparatul de d ., o cuvă paralelipipedică de oțel, se montează în serie rame din site metalice acoperite cu saci executați din membrana de d . Sitea metalică este construită ca să asigure o distanță suficientă între pereții membranei, de obicei jumătate din oțel pentru asigurarea rezistenței la hidroxid de sodiu în partea concentrată și jumătate din nichel pentru rezistență în partea soluției diluate în mediu apos. După îmbrăcarea completă a sitelor și fixarea sacilor la elementele de legătură, prima operație era impregnarea pentru prepararea membranei de d . chiar în aparat de d . operație de bază pentru asigurarea randamentului de osmoză. Dializorul se încarcă cu soluție de clorură de magneziu de 19–20%, menținându-se pentru impregnare timp de 24–48 h, după care se golește soluția de clorură de magneziu într-un rezervor betonat pentru păstrare. Se introduce apoi hidroxid de sodiu de 20–25% cu formarea pe plină a hidroxidului de magneziu, care reprezintă membrana semipermeabilă de d . După golirea leșiei se lasă în repaos pentru stabilizarea membranei. Se introduce leșia de presare în aparat și începe d . (fig. 1). În cuva dializorului se introduce în mod continuu leșia de presare și în interiorul sacilor apă demineralizată, creîndu-se astfel un curent de difuziune din afară în interior, care conține hidroxidul de sodiu diluat cu apa de alimentare din sac. Rezultă o leșie regenerată, de o concentrație mai mică și eliberată aproape total de hemiceluloze, care este dirijată separat în mod continuu, și o leșie foarte diluată, care conține hemicelulozele, numită leșie de canal. Densitatea soluției regenerată în saci crește prin mărirea concentrației spre fundul sacului, de unde se face evacuarea. Dializorul conține de obicei 50 de elemente de d . Parametrii principali care se urmăresc pentru o bună funcționare a dializoarelor sînt: debitul pentru leșia de presare, pentru apă și regenerată și din leșia de canal; conținutul în hemiceluloză din leșia regenerată, care trebuie să fie cît mai mare (de obicei până la 100 g/l), și concentrația leșiei de canal, care trebuie să fie cît mai mică pentru reducerea pierderilor de sodă. Nu este permisă reducerea concentrației în leșia de canal sub 4–5 g/l, întrucît se precipită hemicelulozele și înfundă tuburile de legătură, conductele etc. Temperatura de d . trebuie să se mențină constantă. Reducerea temperaturii apei micșorează

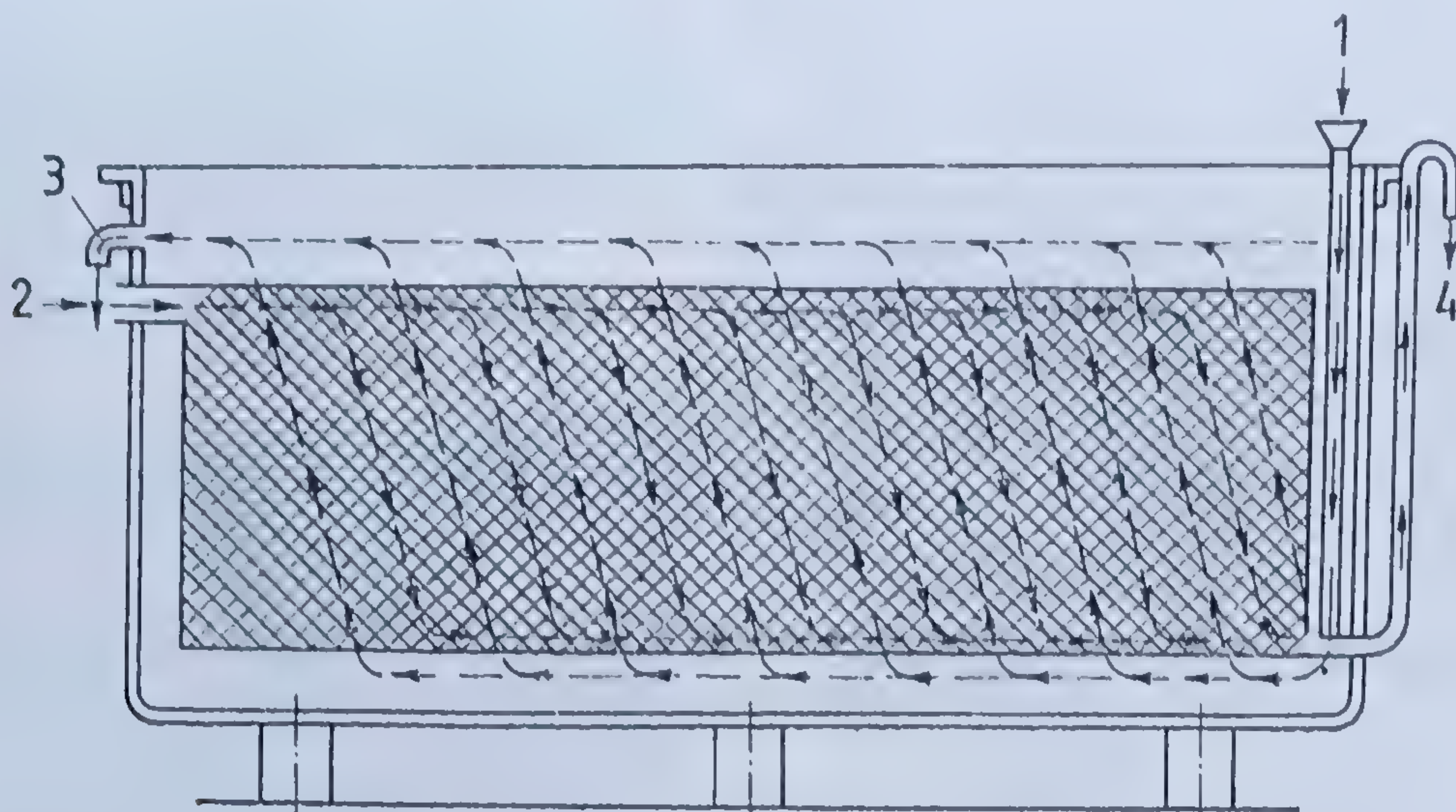


Fig. 1. Modul de funcționare a unui element de dializă:

1 — Intrarea leșiei de presare; 2 — Intrarea apei; 3 — scurgerea leșiei în canal;
4 — leșirea leșiei regenerate.

capacitatea de d. și favorizează precipitățile. Dacă în timpul funcționării se constată saci spărți, se blochează aparatul. Deoarece pinzele se degradează după o perioadă de 12—18 luni este necesară oprirea, curățirea și revizla aparatului, cu înlocuirea completă a sacilor. Buna funcționare a dializoarelor se constată după aspectul leșiei regenerate, care trebuie să fie limpede și încoloră, iar leșia de canal galbenă, tulbure. Se efectuează controlul permanent al debitelor și analize de laborator pentru fiecare aparat în parte, periodic, determinându-se conținutul în alcalii și hemiceluloze pentru cele trei tipuri de leșii. Evoluția continuă a tehnicii a condus la aplicarea industrială a procesului de d. pe noi tipuri de membrane pe bază de polimeri sintetici, care conduc la randamente și durabilitate în funcționare superioare. În prezent industria viscozelor de pe platformele Brăila, Suceava și Dej este dotată cu utilaje modernizate de productivitate mărită, utilizând o membrană sintetică similară cu membrana „Vinapas” de pe piața mondială. Realizată prin cercetare proprie, membrana este confecționată din suport textil pe bază de fire filamenteare poliamidice într-o textură specială, cu peliculă de alcool polivinilic, cu un anumit grad de hidroliză, porozitate controlată, și a intrat în practică industrială din anul 1985. Posibilitățile de valorificare a fenomenului de osmoză pentru procese de d. s-au extins în ultimii ani la multe aplicații industriale și în afara industriei chimice, în

domeniul produselor alimentare, medicină etc. Cercetările contemporane au condus la variante de aplicare a fenomenului de d. după concepții noi, care extind aria utilizărilor cu eficiență tehnico-economică specială. Deosebit de importantă pentru tehnica actuală este *electrodializa*. Această variantă modernă de aplicare a unui proces de d. se bazează pe membrane sintetice schimbătoare de ioni și funcționarea cu energie electrică. Ea poate conduce la simplificarea unor procedee de sinteză și la produse de înaltă puritate și economice în ansamblul unor tehnologii de sinteză. Pe acest principiu, folosind electrodializa se pot pregăti membrane de compoziții și structuri determinate de condițiile mediului de funcționare. Electrodializa se poate aplica la separarea sărurilor în procesele organice de sinteză, participarea unor produse care trebuie să asigure o anumită calitate în utilizare (reactivi etc.), epurarea apelor reziduale, recuperarea în circuit a unor materii prime valoroase pentru diminuarea consumurilor (de exemplu recuperarea acidului sulfuric și sulfatului de sodiu de la fabricarea firelor artificiale, recuperarea sulfatului de amoniu de la fabricarea caprolactamei, recuperarea de metale din ape etc.). Acestea constituie preocupări ale cercetării pentru aplicare industrială într-o etapă imediată. Principiul constructiv și de funcționare a unei monocelule de laborator pentru procese de electrodializă este prezentat în fig. 2. În fig. 3 se prezintă schema de principiu a unui aparat industrial multicelular de electrodializă. În principiu, o celulă este dotată cu trei compartimente: central, catodic și anodic. Amestecul supus separării este alimentat în spațiul central, în proces continuu. Membranele cationice și anionice preiau ionii respectivi din soluția centrală și se descarcă în compartimentele laterale, cu reglarea convenabilă a debitelor de solvent sau apă, care determină trecerea în soluție a ionilor transportați prin intermediul membranelor. Produsele obținute sînt chimic pure și se pot refolosi în circuit sau primi o destinație nouă. Soluția centrală reziduală, care de obicei conține componentele nelonice, poate fi utilizată la valorificarea substanțelor respective sau evacuată, după caz. Cea mai importantă aplicare a electrodializei, care în prezent are utilizări industriale restrinse, dar se extinde, este în domeniul electrolizei clorurii de sodiu, prin care se schimbă esențial eficiența procedeelor clasice. *Hemodializa* este un alt tip de d., aplicat în medicină în mod curent pentru eliminarea toxinelor din sânge și care limită funcționarea rinichiului uman. Aparatoarele de hemodializă, denumite și rinichi artificiali, funcțio-

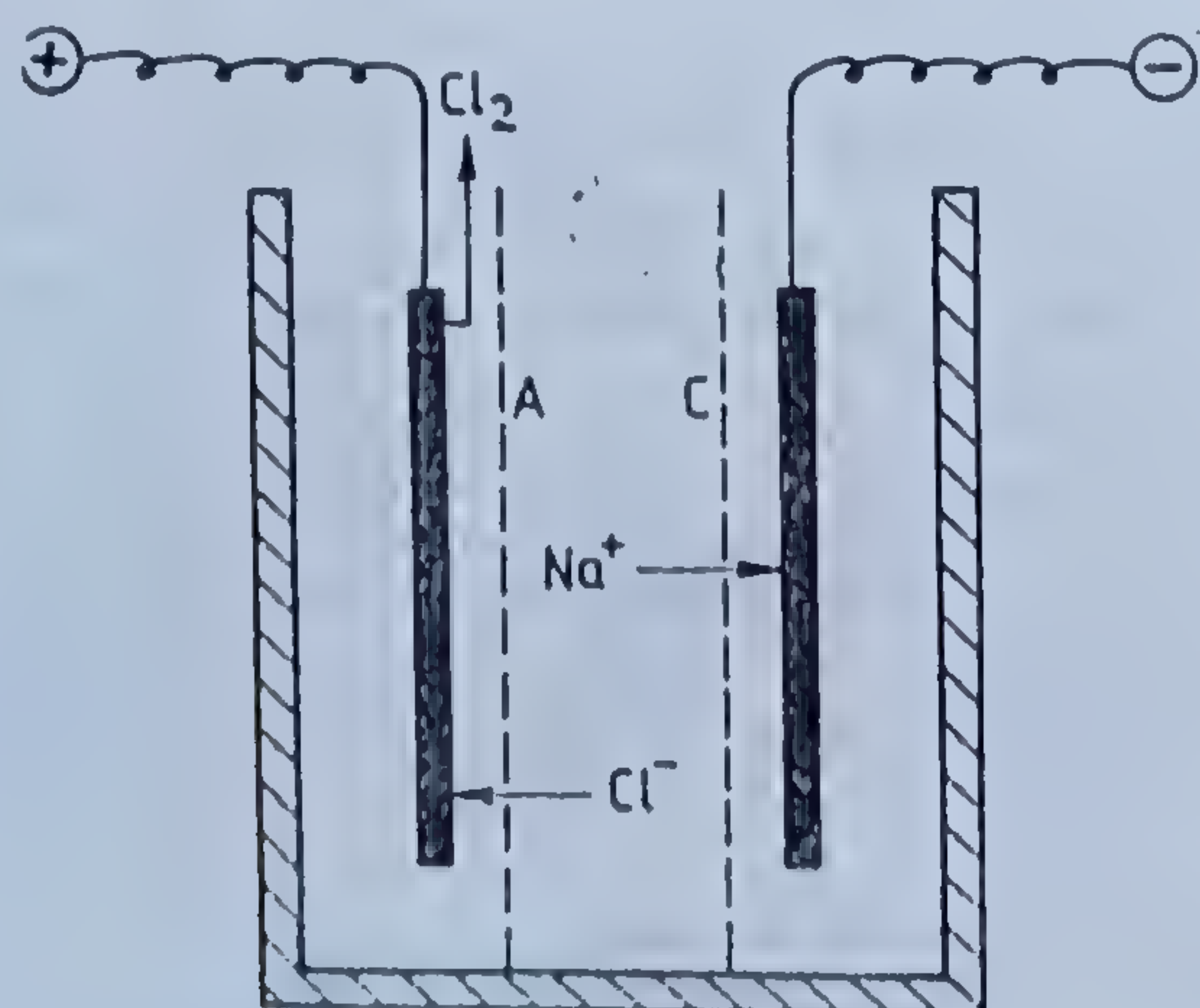


Fig. 2. Monocelulă de laborator pentru procese de electrodializă; A — membrană anionică; B — membrană cationică.

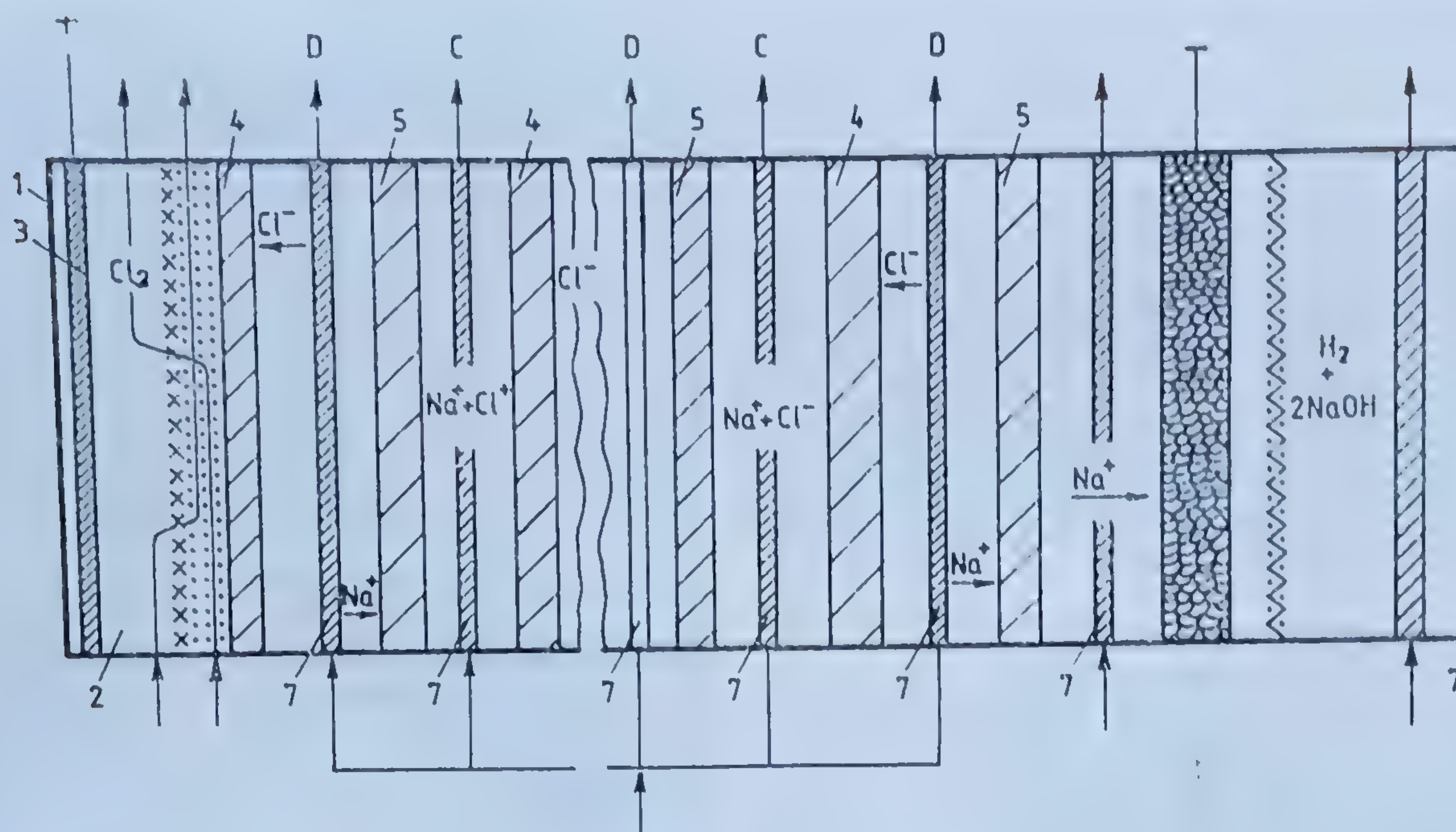


Fig. 3. Schema de principiu a unui aparat industrial multicelular de electrodializă:

1 — celula de electroliză; 2 — compartiment anodic; 3 — anod; 4 — membrană anionică; 5 — membrană cationică; 6 — membrană lichidă; 7 — intermembrană separatoare; D — diluat; C — concentrat.

nează cu membrane microporoase realizate din folii de celofan, acetat de celuloză cu structură determinată sau cu membrane tubulare din polimeri sintetici.

Bibl.: Kesting, R. E., *Synthetic polymeric membranes*, McGraw — Hill Book Comp., New York, London, 1971; Ionescu, Maria, *Cartea operatorului în industria fibrelor chimice*, Ed. Tehnică, București, 1982.

DIALIZOR, dispozitiv prevăzut cu o membrană semipermeabilă în care se realizează procesul de dializă. Cel mai simplu d. — d. lui Graham (fig. 1) — constă dintr-un vas 1 în care se găsește sistemul de purificat, separat de solventul pur din cristalizorul 2 printr-o membrană semipermeabilă. Fixarea membranei pe marginea vasului 1 se face cu ajutorul unei benzi sau a unui tub subțire de cauciuc. În scopul purificării și concentrării (mai ales de proteine) se folosesc frecvent săculeți de colodiu (nitrat de celuloză) de tip Sartorius, de cele mai diferite forme și lungimi. În general, acest tip de dializă (fig. 1, b) se efectuează la volum constant, adică

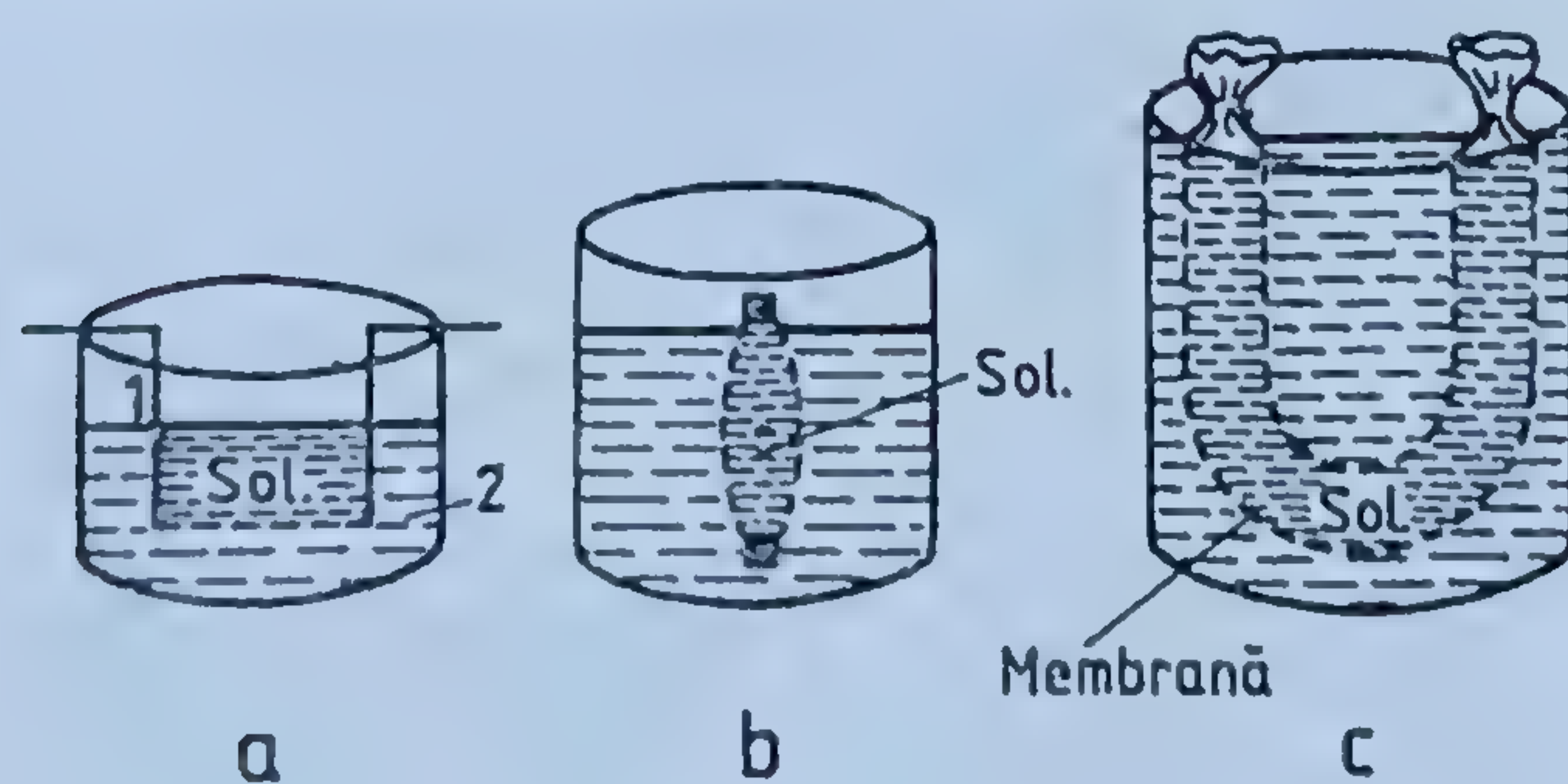


Fig. 1

săculețul se umple complet și se închide prin înnodare la ambele capete, pentru a se evita în cazul unui conținut mare de săruri pătrunderea solventului în săculeț și diluarea soluției, ca urmare a gradientului de concentrație. Deoarece la săculeții de celofan (celuloză regenerată), nodurile nu sînt

practic impermeabile nici la solvent și nici la solviți cu mase moleculare mari, se recomandă ca săculețul să fie introdus în solvent sub formă de U (fig. 1, c). Astăzi sînt comercializate diferite mărimi de tuburi de dializă din celuloză regenerată. Un sac de dializă convenabil poate fi făcut dintr-o soluție 4% de nitrat de celuloză în amestec cu alcool-eter. Dializa este un proces lent. Viteza de dializă este proporțională cu suprafața specifică a membranei (raportul dintre suprafața ei eficace și volumul sistemului dispers de purificat) și cu temperatura. Ea poate fi crescută prin creșterea temperaturii, prin agitarea săculețului, a lichidului exterior sau a ambelor, precum și prin reciclarea continuă a lichidului în scopul menținerii unui gradient ridicat de concentrație. Controlul terminării dializei se poate face conductometric, caz în care conductibilitatea lichidului în care se efectuează dializa trebuie să revină la o valoare apropiată de cea inițială, sau prin metode analitice specifice substanței care a dializat. Dacă impuritățile sînt de natură ionică, dializa simplă poate fi continuată prin aplicarea unui cîmp electric (v. *Electrodializă*).

Bibl.: Popiel, W. J., *Introduction to colloid science*, Exp. Press Hickswille, New York, 1978.

DIAMAGNETISM, proprietate a substanțelor de a avea permeabilitatea magnetică (μ_r) subunitară și susceptibilitatea magnetică (χ) negativă, de valoare foarte mică și independentă de temperatură, magnetizația corpurilor d. fiind de sens contrar cîmpului exterior. D. este caracteristică substanțelor posedînd numai electroni cuplați cu spini antiparaleli. Într-un cîmp magnetic neomogen, substanțele diamagnetice sînt respinse către zona de densitate minimă a liniilor de cîmp (fig. 1). Substanțele de acest gen se magnetizează negativ și dispersează liniile de forță ale cîmpului magnetic (fig. 2). Marea majoritate a substanțelor conțin numai orbitali cu electroni cuplați, tendința către dobîndirea unei asemenea configurații fiind cauza principală a formării legăturilor chimice dintre atomi, mai cu seamă la atomii elementelor din blocul s și p. De asemenea, cu excepția hidrogenului atomic, toate substanțele conțin în structura lor și orbitali cu electroni cuplați. De aceea, d. este o proprie-

DIAMANT

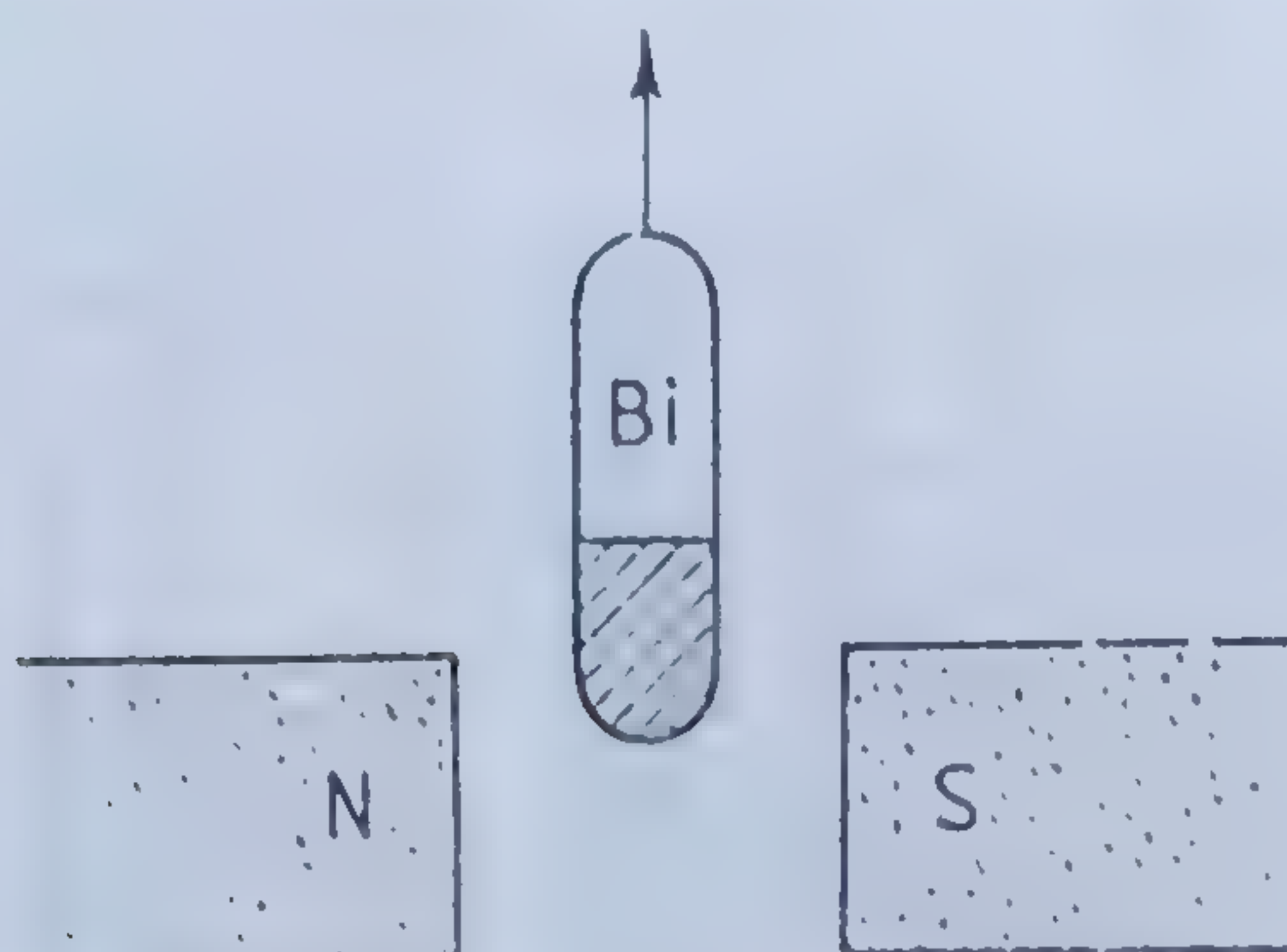


Fig. 1. Respingerea substanțelor diamagnetice în câmp magnetic neomogen.



Fig. 2. Dispersarea liniilor de forță ale unui câmp magnetic neomogen, în prezența unei substanțe diamagnetice.

tate generală a substanțelor. La acele substanțe care conțin și electroni necuplați, d. este mascat de alte fenomene magnetice.

DIAMANT, formă alotropică a carbonului cu structura chimică tetraedrică, cu atomul de carbon în stare de hibridizare sp^3 , cristalizabil în sistem cubic cu fețe centrate. D. natural s-a format datorită dinamometamorfismului și metamorfismului de contact în zăcămintele de cărbune, dar și în zăcămintele de gresii cuarțoase, șisturi cu oxid feric (itabirite), în roci peridotitice, în kimberlite și în unele pegmatite. S-au găsit d. și în zăcămintele aluvionare (India, Brazilia, Zair, Angola, Tanzania, Venezuela, Podișul Boemiei), dar este cert că ele nu s-au format acolo, ci provin din rocile erodate, purtate de ape și apoi depuse în aluvioni. Primele zăcămintele de d. exploatare au fost depozitele aluvionare din India, care au furnizat exemplare de o calitate excepțională, cu putere de reflexie și claritate, ușor albastru, unice în lume. Ulterior s-au descoperit zăcămintele în Brazilia, în mai multe regiuni. Astfel, în jurul orașului Diamantina, în valea râului Ribeirão Manso s-au găsit d. în zăcămintele aluvionare, în provincia Minas Geraes se găsesc d. în roci de itacolumit și itabirit, iar în statul Bahia, în depozite de nisipuri care mai conțin și ortoză, diapor și zircon, se găsește o varietate de d., numită „carbonado”, impurificat cu grafit. Zăcămintele din Africa de Sud, descoperite în 1866, care conțin d. de foarte bună calitate în roci de kimberlit sînt exploatare la Kimberley, Bloemfontein, De Bur, Dutoitspan. Un mare depozit de d. a fost descoperit în 1954 în Siberia (Iakutia) și tot în Uniunea Sovietică s-au descoperit d. în depozitele din bazinele Niprului și Bugului. Zăcămintele de d. cu granule ceva mai mici se mai găsesc în Tanzania (în kimberlite), în Zair (depozite aluvionare provenite din diabazele amigdaloidale de la Bushimale), în Australia (în diabaze), în Angola, Guineea, Tanzania, Venezuela, R. S. Cehoslovacia (zăcămintele aluvionare), precum și în R. P. Chineză, în S.U.A. (în California) și în Columbia (în diabaze). D. naturale sînt apreciate după culoare, transparență, lăcui, dar și după mărime. Unitatea de măsură cantitativă a conținutului de carat, egal cu 0,215 g. Datorită gradului mai redus de impurități, frumuseții și dimensiunilor lor ceva mai mari

(de la câțiva milimetri până la mărimea unui măr), d. naturale sînt căutate în special pentru utilizarea lor în orfervărie. În acest scop, ele se prelucerează prin tăiere, fie în rozetă (cînd sînt de o calitate medie), fie în brilliant (de calitate excepțională). Tăierea și prelucrarea d. datează din jurul anului 1650 și se efectuează cu o pulbere numită „egrize”, provenită dintr-o varietate de d. cu structură radiară, cu o duritate ceva mai mare decît a d. propriu-zis, denumită Bort sau Ballas. Printre d. celebre în lume pentru frumusețea și mărimea lor amintim pe cele cunoscute sub numele: Koh-i-noor (103 carate), Tiffany (125 carate), Regent (136 carate), Victoria (188 carate), Orlov (195 carate), Marele Mogul (250 carate), Excelsior (971 carate), precum și d. ceva mai mici, dar de o frumusețe ieșită din comun: Florentinul, Sancy, Steaua Sudului. D. naturale de dimensiuni mici sau cu un grad mai avansat de opacizare și conținut mai mare de impurități se folosesc în scopuri industriale. Dezvoltarea celor mai pretențioase tehnologii în diverse ramuri industriale a atras după sine necesitatea prelucrării unor materiale deosebit de dure, la un nivel de precizie foarte ridicat. Aceasta a dus la creșterea consumului de abrazivi de înaltă calitate și pe lângă utilizarea unor abrazivi clasici de tipul carburilor de aluminiu, de bor sau de siliciu, la creșterea necesarului de d., acestea avînd duritate și abrazivitate excepționale. În aceste condiții, datorită rezervelor de d. naturale relativ restrînse, cît și exploatarea deosebit de costisitoare a acestora, s-a pus problema obținerii pe cale artificială a d., a unui produs nou, d. sintetic. Posibilitatea de sinteză a acestuia în condiții controlate a dus la obținerea unor d. cu dimensiuni și grad de perfecțiune cristalină variate și de aceea utilizarea sa a fost extinsă și în alte scopuri decît drept abraziv. Astăzi d. se utilizează în domenii foarte variate, ca:

- în industria constructoare de mașini, se folosește la fabricarea sculelor de strunjit, rectificat, debitat, îndreptat și profilat, găurit și carotat, trefilat, prelucrări de superfinisare etc.;
 - în industria minieră este folosit la sapele de foraj pentru perforarea unor straturi de roci foarte dure;
 - în construcții este utilizat la realizarea tunelurilor, aeroporturilor, barajelor, precum și a altor structuri ale civilizației moderne;
 - industria materialelor ceramice și a altor materiale nemetalice ca rubinul, safirul, siliciul și cuarțul folosește d. pentru a le tăia, șlefui cu precizie, asigurînd o finisare de calitate superioară;
 - industria sticlei utilizează d. sintetice atît la instalațiile de fabricat sticlă de grosimi peste 10 mm, cît și pentru prelucrarea capetelor și finisarea marginilor, și în fabricația de instrumente optice de precizie la obținerea lentilelor și prismelor optice;
 - în industria materialelor plastice se folosesc scule cu d. atît pentru tăierea materialelor armate cu fibră de sticlă, cît și la prelucrarea plasticelor moi pentru a realiza un grad mai redus de distorsiune și o precizie mărită;
 - în prelucrarea materialelor neferoase dure, cum sînt: siliciul, carbura de siliciu, carburile metalice etc.
- Primele încercări de obținere a d. sintetice au fost făcute la sfîrșitul secolului trecut. În 1880, I. B. Hannay folosind materiale organice (ulei de oase, alcool purificat) și litiu în tuburi de fier încălzite la roșu și răcind brusc (realizînd deci o presiune mare prin contracția fierului), obține d. de dimensiuni foarte mici, apoi în 1894, H. Moissan răcind în apă o soluție de fier în care a fost dizolvat carbon (fontă) obține, de asemenea d., după dezagregarea cu acizi a metalului. Sinteza d. a fost însă înregistrată oficial abia în anul 1955, în mod independent, de două firme industriale: „General Electric Co.”, din S. Kenetodny — S.U.A. și „Allman Svenska Elektriska Aktie Bolaget” (A.S.E.A.) din Vösteras, Suedia. Firma americană a utilizat un aparat de presiune înaltă de tip „belt” și o presă de 400 t, materia primă fiind un amestec de grafit și sulfură de fier. Ulterior, s-au

obținut rezultate mai bune eliminând sulful și utilizând combinații ale grafitului cu crom, mangan, cobalt, nichel și paladiu. Experimentele firmei A.S.E.A., anunțate în 1955 de H. Mandev în *ASEA Journal* 28, 07/1955 nu s-au dovedit reproductibile, de aceea prioritatea sintezei d. a fost atribuită exclusiv firmei „General Electric Co.” În prezent sinteza d. se realizează la nivel industrial, cu bune rezultate, în mai multe țări, ca: S.U.A., R. Sud-Africană, U.R.S.S., Irlanda, Japonia, R. P. Chineză, R. S. Cehoslovacia, R. P. Polonă și R. S. România.

CARACTERISTICILE D.

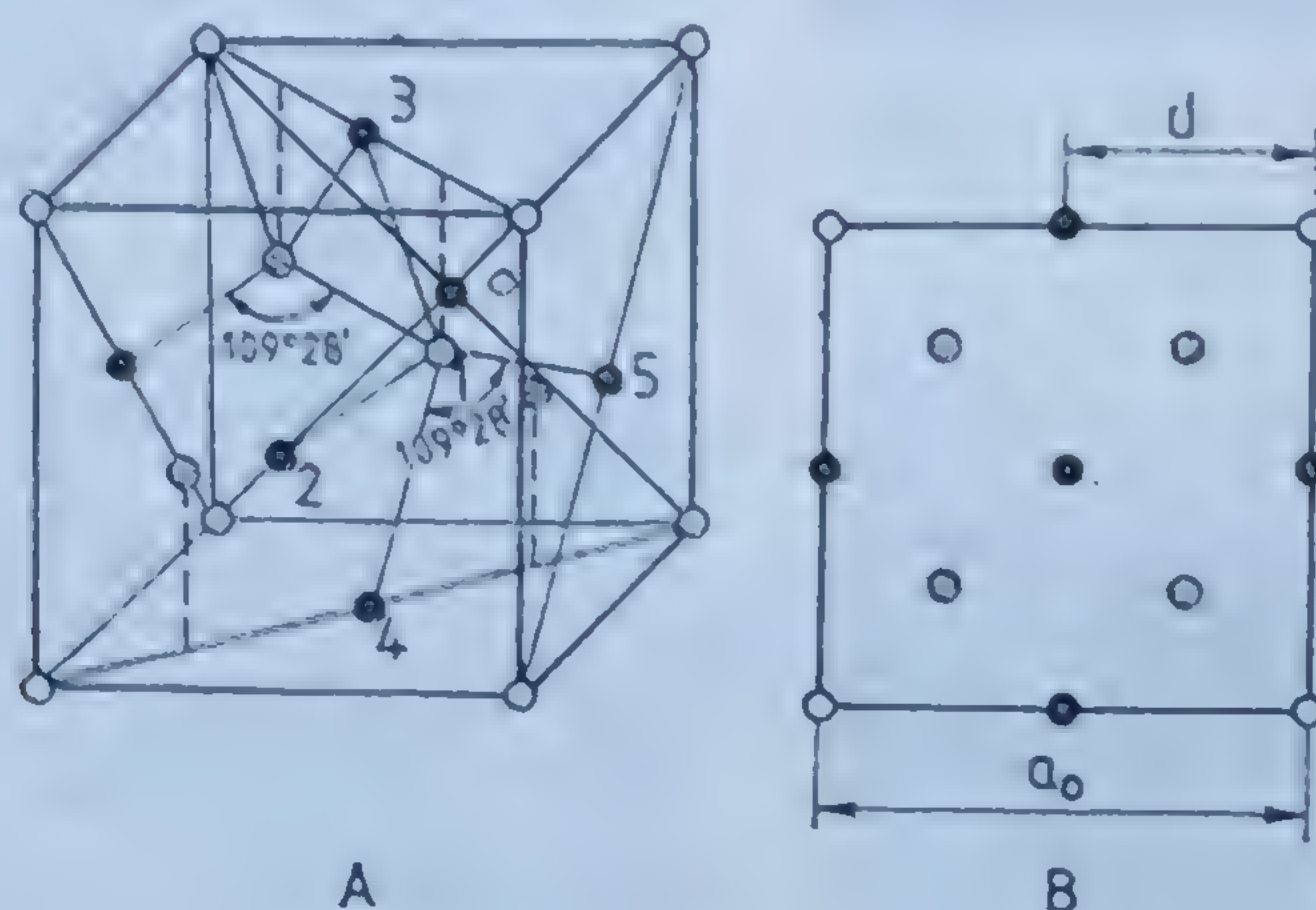
Compoziție chimică

D. este format dintr-un singur element: carbonul. Ca mineral natural este relativ pur, cea mai comună impuritate fiind

paralele cu fața (111), aceasta explicând forma octaedrică a cristalelor și clivajul perfect după (111).

Morfologia

Forma toate tipurile de d. întâlnite sînt generate prin intersecția a trei tipuri de bază: cub, octaedru și dodecaedru. În natură predomină cristalele octaedrice, cele dodecaedrice și cubice fiind mai rare. Fețele au striațiuni dispuse în așa fel încît conferă cristalului un aspect piramidal. Fețele sînt „corodate”, în realitate imperfect crescute, pe fețele cubice figurile de coroziune sînt pătratice, în timp ce pe fețele octaedrice sînt triunghiulare și dispuse cu vîrfurile spre laturile fețelor. Pentru d. sintetice frecvența cea mai mare o au formele de cub octaedru, însă prin controlarea condițiilor de creștere se pot obține și cuburi, octaedre, dodecaedre. Din punctul



○-atomi în vîrfurile cubului

●-atomi pe fețele cubului

○ și ●-atomi în interiorul cubului

$$\begin{aligned} \text{○} \begin{cases} a, a, 0 \\ 0, 0, 0 \\ a, a, a \end{cases} & \quad \bullet \begin{cases} 1/2a, 1/2a, 0 \\ 1/2a, 1/2a, 0 \end{cases} & \quad \text{○} \begin{cases} 3/4a, 1/4a, 1/4a \\ 1/4a, 3/4a, 1/4a \end{cases} & \quad \text{○} \begin{cases} 3/4a, 3/4a, 3/4a \\ 1/4a, 1/4a, 3/4a \end{cases} \end{aligned}$$

Fig. 1. Structura cristalină a diamantului. Atomii 2, 3, 4 și 5 sînt situați în vîrfurile unui tetraedru regulat, în centrul său aflîndu-se atomul 1:

A — proiecție de perspectivă; B — proiecție plană.

azotul, care poate fi prezent în proporție de pînă la 0,2%. D. sintetic constituie o categorie aparte referitor la impurități, în sensul că toate tipurile de cristale conțin pînă la 10% impurități de metal solvent-catalizator folosit la sinteza d., acestea afectînd în mod serios proprietățile sale.

Structura cristalină

D. este o formă alotropică a carbonului, ce cristalizează în sistemul cubic cu fețe centrate. Latura celulei elementare și distanța minimă dintre atomi sînt: $a_0 = 3,56688 \pm 0,0009 \text{ Å}$ și $d = 1,54450 \pm 0,00005 \text{ Å}$ la 25°C. D. aparține grupului spațial O_h , atomii de carbon fiind localizați în pozițiile: (000), $(1/2 \ 1/2 \ 0)$, $(0 \ 1/2 \ 1/2)$, $(1/2 \ 0 \ 1/2)$, $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$, $(3/4 \ 1/4 \ 3/4)$, $(3/4 \ 3/4 \ 1/4)$ și $(1/4 \ 3/4 \ 3/4)$ după cum reiese din fig. 1. Atomii de carbon constituie două rețele cubice cu fețe centrate întrepătrunse la $1/4$ din diagonală spațială a cubului elementar. Ei sînt coordonați unul față de vecinii săi imediați, tetraedric, laturile făcînd unghiuri de $109^\circ 28'$. După direcția axei A^3 rețeaua d. apare ca formată din plane

de vedere al frecvenței de apariție a tipurilor de fețe, cele mai frecvente sînt fețele: (111), (100) și (110). Din punct de vedere al perfecțiunii formei cristalele se pot împărți în: cristal neregulat, cristal relativ regulat (imperfect) și cristal regulat. Cristalele neregulate sînt agregate policristaline de formă neregulată cu structură scheletică. Suprafața cristallului constă dintr-o multitudine de fețe orientate dezordonat și dezvoltate incomplet, astfel încît nu pot fi puse în evidență fețe cubice sau octaedrice (fig. 2). Cristalele relativ regulate au formă relativ regulată, aspect de monocristal, dar sînt prost dezvoltate. Unele fețe ale cristallului prezintă neregularități, găuri, altele sînt relativ netede. Fețele cubice și octaedrice nu sînt nici simetrice, nici egale (fig. 3). Cristalele regulate au formă de monocristal perfect dezvoltat, fețele cristallului fiind bine formate fără neregularități pronunțate. Atît fețele cubice, cît și cele octaedrice sînt simetrice și egale. Singurele defecte ce persistă sînt niște nervuri fine ce formează o rețea pe fețele cristallului. Acestea apar datorită „înghețării” accidentale a peliculei de catalizator de pe d. în ultimul stadiu al sintezei (fig. 4).



Fig. 2. Diamant sintetic neregulat (mărire: 450 x).

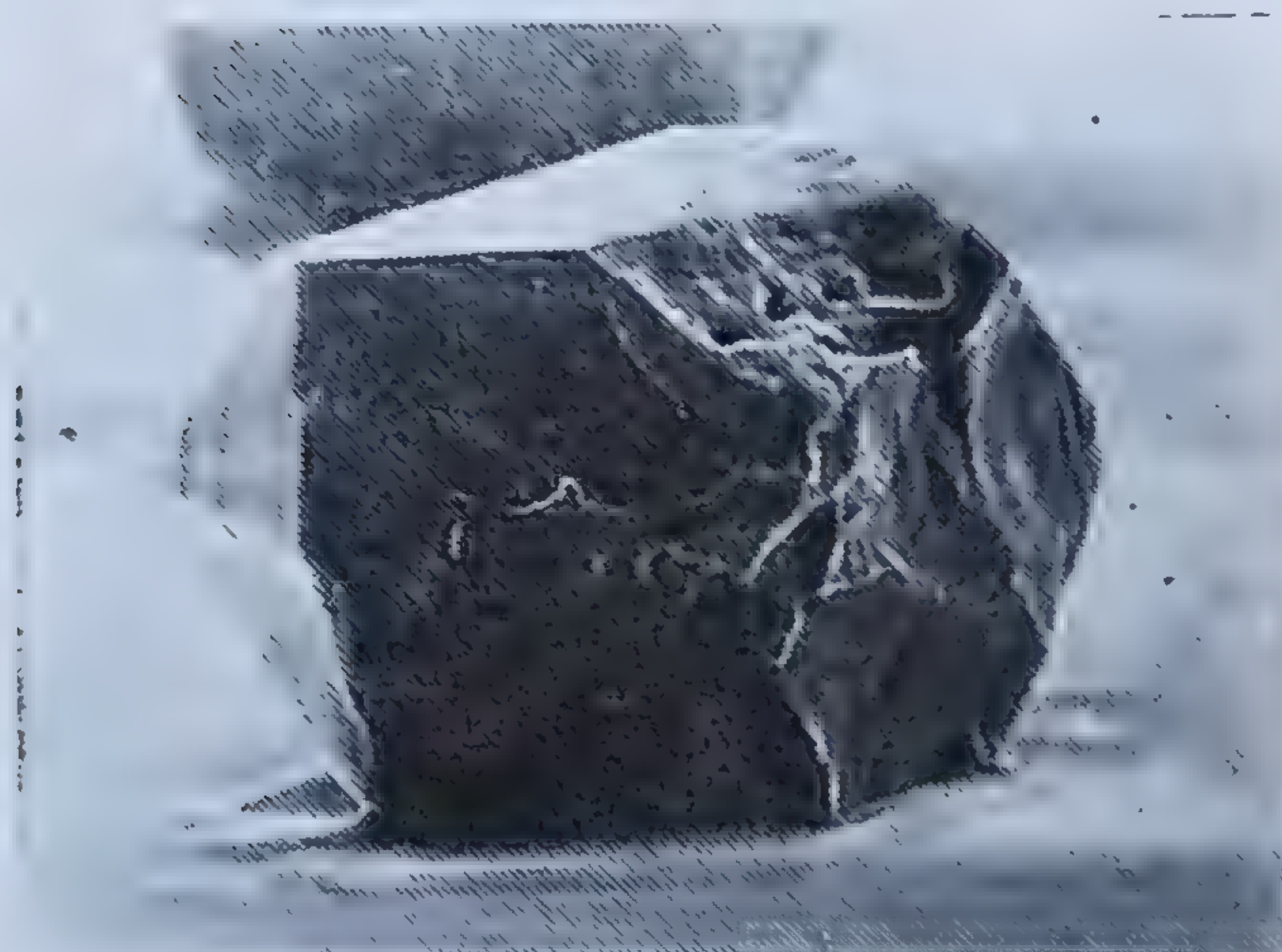


Fig. 3. Diamant sintetic relativ regulat (mărire: 450 x).



Fig. 4. Diamant sintetic regulat (mărire: 450 x).

Proprietăți mecanice

- Densitatea d. calculată folosind constanta rețelei cristaline, este de $3,51525 \text{ g/cm}^3$. Măsurătorile experimentale efectuate au dat o valoare medie pentru densitate de $3,51524 \pm 0,00077 \text{ g/cm}^3$. Valorile împrăștiate ale densităților determinate experimental se datorează defectelor de rețea și prezenței impurităților în cristal și nu erorilor de măsurare.
- Duritatea d. este recunoscută ca fiind cea mai mare, dar acest lucru nu înseamnă că d. este indestructibil, dimpotrivă este casant, clivează relativ ușor și din punct de vedere chimic el constituie forma alotropică instabilă a carbonului, prin încălzire la $1300 \dots 1700^\circ\text{C}$ transformându-se în grafit. Duritatea d. poate fi exprimată ca rezistență la abraziune sau ca duritate absolută măsurată prin tehnica amprentei. În general se exprimă ca o valoare adimensională în scara durităților. Dat fiind că există mai multe scări de duritate, se menționează valorile durității d. în cele mai uzuale scări:
 - în scara Mohs — duritatea d. este 10;
 - în scara Knoop — duritatea d. variază de la 5500 la 8500 kgf/mm^2 în funcție de perfecțiunea cristalului;
 - în scara Vickers — duritatea d. este de 10 060 kgf/mm^2 față de carbura de bor — 3700 — sau corindonul — 2085 kgf/mm^2 ;
 - în scara Woodell — duritatea d. variază de la 36,4 la 42,4 față de carbura de bor — 19,7 — și corindon — 9.
- Rezistența la compresiune este o proprietate legată de densitate și duritate, înregistrându-se valori relativ mari, cea 900 kgf/mm^2 , ale rezistenței la compresiune.
- Rezistența la rupere a d. este de cea trei-patru ori mai mare decât la alți abrazivi; astfel, modulul de elasticitate are valori neîntâlnite la nici o altă substanță, și anume aproximativ 100 000 kgf/mm^2 .
- D. are spărtură concoidală.

Proprietăți termice

Conductivitatea termică a d. este mai mare decât a tuturor solidelor în domeniul de temperatură $90 \dots 1200 \text{ K}$, la temperatura camerei fiind de cinci ori mai mare decât a cuprului. D. posedă și o mare capacitate de a capta căldura. Impuritatea care influențează negativ conductivitatea termică este azotul. Valoarea conductivității termice este de $900 \dots 2600 \text{ W/m. grad.}$, iar difuzivitatea termică de $3300 \dots 4900 \text{ cm}^2/\text{s.}$ D. este un material foarte stabil dimensional, având coeficientul de dilatare termică liniară egal cu $9 \cdot 10^{-7}$ ($0,0000009$). D. este metastabil la presiune atmosferică și dacă este încălzit la peste 1500°C se transformă în grafit. Încălzit în vid înaintat și în atmosferă de gaz inert facepe să grafitizeze la 1500°C și la 2000°C este complet transformat în grafit. Prezența impurităților în d. sintetice inițiază grafitizarea la temperaturi cuprinse între 1300 și 1400°C .

Proprietăți electrice

Cea mai mare parte a cristalelor de d. sînt bune izolatoare electrice, constanta dielectrică a d. fiind de $5,72 \pm 0,02$ la 27°C în gama de frecvențe $0 \dots 10 \text{ kHz}$. Rezistivitatea d. la temperatura camerei este cuprinsă între 10^{16} și $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$, depinzînd în principal de nivelul de impurități. D. care au rezistivitatea mai mică de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, numite de tip II-b, constituie semiconductori.

Proprietăți optice

D. pure sînt complet transparente, cele naturale de puritate foarte ridicată sînt incolore. Culoarea d. sintetice sau a celor naturale relativ impurificate poate fi: gri cenușiu, galben, galben-verde, maro, în funcție de natura și concentrația impurităților. D. este practic transparent pentru radiațiile X, putînd fi deosebit astfel de imitațiile de sticlă. În spectrul vizibil d. are un indice de refracție foarte ridicat, și anume $2,40 \dots 2,46$, dar indicele de refracție prezintă o dispersie foarte mare în întreg spectrul; astfel valoarea indicelui de refracție pentru lumina roșie ($2,407$) diferă foarte mult de

valoarea înregistrată pentru lumina albastră (2,465). Devine fosforescent după expunere la razele solare (expus cca o oră la soare și introdus rapid la întuneric emite o lumină vie timp de cca 20 min). De asemenea, poate deveni fosforescent dacă este expus la lumina arcului electric, sau prin frecare, dar în acest caz fosforescența este mai slabă.

Proprietăți chimice

D. este rezistent la aproape toate formele de atac chimic, nefiind atacat de nici un acid, nici o sare sau alt agent chimic, cu excepția agenților oxidanți de temperatură înaltă ca $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Tratat la cald cu un amestec de KNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și H_2SO_4 se transformă total în CO_2 . În flacără oxidrică arde complet la CO_2 . Există însă două grupe de metale care produc două tipuri de atac diferite: chimic și fizic. Astfel, prima grupă o constituie metalele avide de a forma carburi, ca: wolframul, tantalul, titanul și zirconul. La temperaturi ridicate acestea reacționează chimic cu d. formând carburile respective. A doua grupă o constituie metalele care în stare topită constituie solvenți pentru carbon, realizând astfel o dizolvare a cristalelor de d. Din această grupă fac parte metalele feroase, ca: Fe, Ni, Co, Mn, Cr și metalele din grupa platinei: Pt, Os, Ir.

Defecte

Defectele cristalelor de d. pot fi de mai multe feluri:

- defecte în rețeaua cristalină însăși (vacanțe, atomi interstițiali, dislocații);
- defecte de creștere (creștere îngemănată, creștere dezordonată, creștere incompletă);
- impurități.

În final defectele de creștere și impuritățile se traduc tot în defecte ale rețelei cristaline, totalitatea acestor defecte determinând structura cristalului, fapt pentru care sunt denumite și defecte de structură. Fiecare cristal posedă în realitate toate aceste defecte, dar în anumite situații un anumit defect poate fi prezent în proporție covârșitoare față de celelalte și în acest caz el definește o proprietate unică, particulară a cristalului. Proprietățile cele mai afectate de defectele de structură sunt duritatea, rezistența mecanică și rezistivitatea electrică. Cristalelor de d. sintetice le sunt proprii defectele de creștere: creșterea îngemănată, maclarea și creșterea dezordonată care duc la apariția formelor scheletoase, precum și un grad mai ridicat de impurități. Principalele impurități prezente în d. sintetice sunt azotul atomic și metalul catalizator, folosit la sinteză (Ni, Co, Cr, Fe). Azotul prezent în cristalele de d. conferă acestora culoarea galbenă, intensitatea culorii crescând cu creșterea concentrației de azot. Impuritățile metalice, prezente în general ca grupuri de atomi, conferă cristalului culoarea cenușiu-negru în ansamblu sau pe porțiuni, precum și un anumit grad de opacitate, funcție de cantitatea în care sunt prezente în cristal. Există o corelație strânsă între nivelul de defecte superficiale și interne și transparența și culoarea d. sintetice, astfel încât după modul cum transmit lumina acestea pot fi: opace, translucide și transparente, iar după culoare pot fi: gri-negru, galben deschis, galben-auriu, galben-verzui.

SINTEZA D.

Considerații teoretice

Înainte de a se realiza sinteza în laborator a d. au existat totuși câteva considerații pur teoretice privind condițiile favorabile sintezelor acestuia.

- Deoarece d. este cu cca 50% mai dens decât grafitul va fi necesară aplicarea unei presiuni înalte.
- Faptul că grafitul are o temperatură de topire ridicată indică legături foarte puternice între atomii de carbon, de aceea pentru a le conferi acestora din urmă mobilitatea necesară formării unui nou aranjament va fi necesară o temperatură de lucru foarte înaltă.
- În vid sau în atmosferă inertă d. se transformă spontan în grafit, aceasta indicând că grafitul este forma term-

stabilă a carbonului la presiuni joase, dar că este nevoie de o temperatură înaltă pentru a obține o viteză de transformare rezonabilă.

În fig. 5 este reprezentată diagrama de faze a carbonului, așa cum este cunoscută astăzi, realizată pe baza experimentelor și a extrapolărilor în domeniul de temperaturi

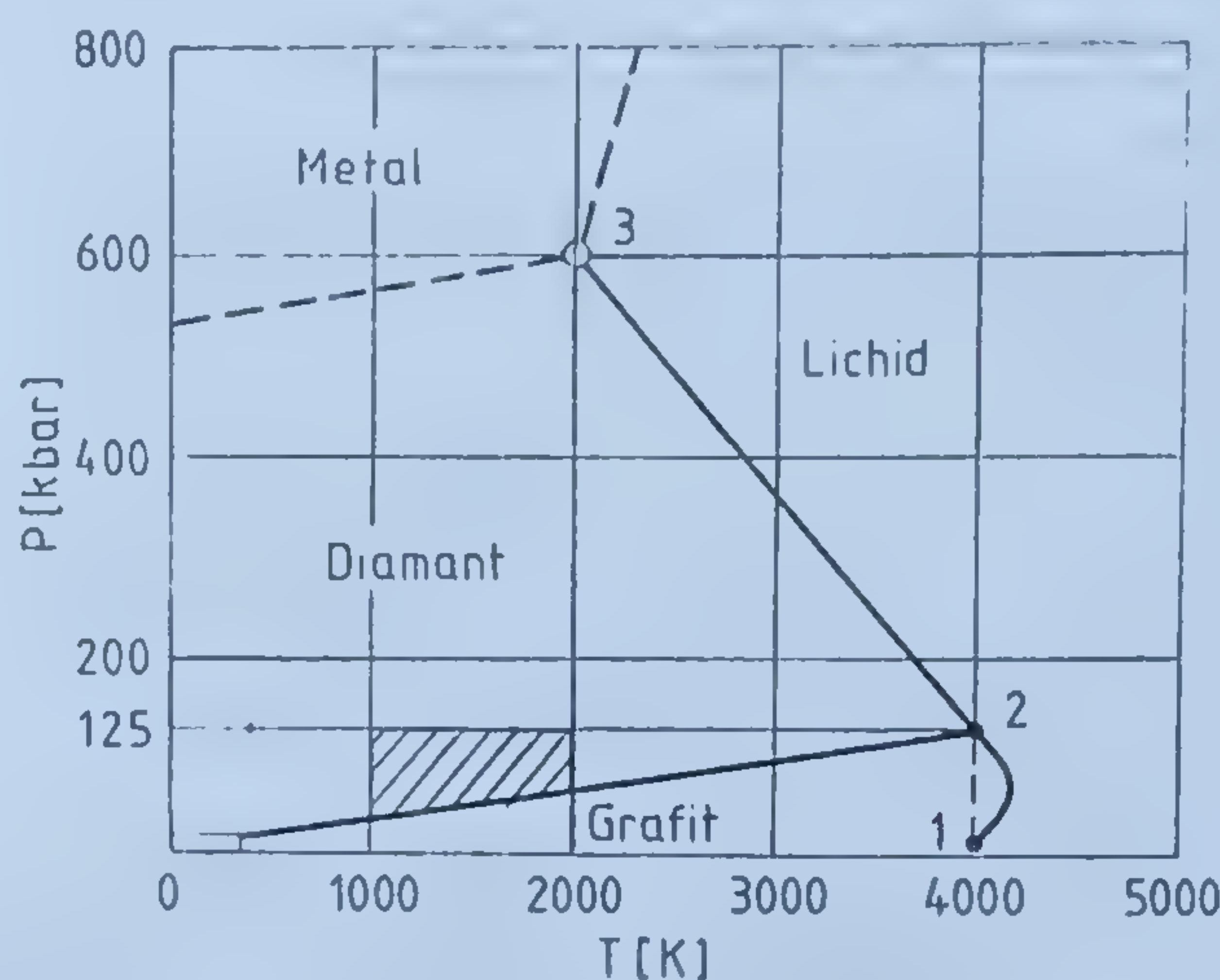


Fig. 5. Diagrama de fază a carbonului.

înalte, prin analogie cu diagramele de fază ale siliciului și germaniului. Pentru sinteza d. din grafit, importante sunt: curba de echilibru grafit-d., curba de topire a grafitului și curba de topire a d.

Curba de echilibru grafit-d. a fost prima dată trasată pe baza calculelor efectuate în 1938 de F. D. Rossini și R. S. Jessup, care au estimat presiunile necesare pentru echilibrul grafit-d., în domeniul de temperaturi 0...1200 K pe baza datelor experimentale existente privind căldurile de ardere, căldurile specifice, compresibilitățile și dilatățile termice ale grafitului și d. R. Berman și F. Simon au perfecționat aceste calcule și au propus o extrapolare liniară a curbei de echilibru, care a corespuns cu rezultatele obținute ulterior pe cale experimentală, în 1961, de F. P. Bundy și colab. săi, în domeniul de temperatură 1500...2900 K. Curba de echilibru propusă de R. Berman și F. Simon este o dreaptă descrisă de ecuația:

$$P = 7,1 + 0,0270 \cdot T$$

unde P reprezintă presiunea (kbar), iar T — temperatura (K). Panta extrapolării Berman-Simon este 0,0273 kbar/grd, față de panta determinată experimental de F. P. Bundy și colaboratorii, care este de 0,0302 kbar/grd, diferențele înscrindându-se în limita acceptabilă datorată erorilor experimentale. În 1976, C. S. Kennedy și G. C. Kennedy au determinat experimental, cu mai mare precizie, expresia matematică a liniei de echilibru grafit-d. ca fiind:

$$P = 12,5 + 0,0250 \cdot T$$

panta acestei linii fiind de 0,0250 kbar/grd și aceasta fiind considerată în momentul de față linia de echilibru reală. Curba de topire a grafitului a necesitat determinarea temperaturii de topire a grafitului în funcție de presiune, determinate independent de F. P. Bundy și N. S. Fateeva în 1964, dar rezultatele acestora au diferit apreciabil. În realitate curba este mărginită la presiune joasă de punctul triplu grafit-lichid-vapori (0,1 kbar, 4000 K), determinat destul de precis de J. J. Bassot și T. Noda, independent, iar la presiune înaltă de punctul triplu grafit-d-lichid (125 kbar, 4000 K), fixat la presiunea și temperatura de echilibru grafit-d. de F. P. Bundy. Curba de echilibru trasată de F. P. Bundy este

în bună concordanță cu cea ridicată experimental de J. J. Basset până la 100 kbar și este considerată mult mai precisă decât cea determinată de N. S. Fateeva.

Curba de topire a d. a fost trasată pe baza unor considerente teoretice, prin extrapolare cu diagrama de fază a siliciului și germaniului, datorită condițiilor prohibitive de temperatură și presiune necesare pentru realizarea experimentală a topirii d.; până în prezent nerealizându-se nici un experiment de topire a d. la presiune statică, iar experimentele realizate în condiții de presiune dinamică fiind neconcludente. Curba de topire a d. este limitată de domeniul presiunilor joase de punctul triplu grafit-d.-lichid de coordonate (125 kbar, 4000 K), iar în domeniul presiunilor foarte înalte de punctul triplu d.-metal-lichid de coordonate (600 kbar, 2000 K). Pe baza datelor obținute în experimentele de comprimare dinamică realizate de T. Noda și prin extrapolarea drepte care unește punctele triple în cazul germaniului și siliciului, F. P. Bundy sugerează că punctul triplu d.-metal-lichid are aproximativ coordonatele (500 kbar, 2400 K). Detectarea fazei metalice a carbonului este semnalată în 1972 și 1976 de L. F. Veresceaghin, E. N. Iakovlev, G. N. Stepanov și N. Kawai, dar majoritatea oamenilor de știință nu le consideră valabile.

Mecanisme de tranziție grafit-d.

Substanțele foarte bogate în carbon, respectiv grafitul, se pot transforma în d., la presiune înaltă, fie în absența altor substanțe, fie în prezența unor catalizatori, în primul caz fiind nevoie de presiuni și temperaturi mai ridicate decât în cel de-al doilea. În absența catalizatorilor tranziția grafitului în d. are loc fie prin expunere îndelungată la temperatura de 3300 K și presiune statică de 110–120 kbar, fie prin încălzire rapidă cu un curent de mare intensitate, timp de câteva milisecunde la 3000 K și 120–130 kbar. Temperatura de transformare a grafitului în d. la presiunile menționate este cu câteva sute de grade Kelvin mai mică decât temperatura de topire a carbonului la presiunile respective. Ca atare, tranziția necatalitică a grafitului în d. se produce în fază solidă și ea constă într-o rearanjare a structurii cristaline. Tranziția grafit-d., de tip solid-solid, poate avea loc la presiuni mai mari de 120 kbar și temperaturi de peste 3000 K prin metode dinamice (unda de șoc) sau statice (încălzire îndelungată) și se obține d. hexagonal, cu structură de tip Wurtzit. Tranziția indirectă (catalitică) are loc cu schimbarea stării de agregare în succesiunea solid-lichid-solid, prin așa-numitul mecanism catalizator-solvent al căror rol principal îl constituie reducerea energiei de activare în condițiile realizării unei viteze a reacției satisfăcătoare, la presiuni și temperaturi mai ușor de atins. Acest mecanism este cel utilizat pe scară industrială în sinteza d. și de aceea elucidarea sa a constituit condiția de bază pentru trecerea de la etapa de laborator la etapa industrială. Principalele considerații de natură teoretică și experimentală sînt:

1) Catalizatorul trebuie să se afle în stare topită, pentru a permite creșterea cristalelor de d. similar cu fenomenul de cristalizare din soluție, și anume la presiunea și temperatura la care d. este termodinamic stabil. Metalul catalizator trebuie să fie saturat cu carbon. Astfel intersecția liniei de topire a eutecticului metal-carbon cu linia de echilibru grafit-d. fixează limita minimă de presiune și temperatură care poate fi utilizată pentru a forma d. cu un anumit catalizator. În acest caz metalul catalizator poate fi: crom, mangan, cobalt, nichel, fier, ruteniu, rodni, paladiu, osmiu, iridiu, platină sau taliu. Taliul este eficient, în special, pentru a induce creșterea cristalelor mici de d.

2) Dacă presiunea și temperatura de sinteză sînt deplasate în regiunea de stabilitate, mai departe de linia de echilibru, rata de nucleere și viteza de creștere a d. cresc, dar dimensiunea medie a lor scade.

3) Deși forța principală care asigură formarea d. este diferența de potențial termodinamic între grafit și d., gradientul de temperatură poate accelera creșterea d., datorită dependenței solubilității carbonului în catalizator, de temperatură.

4) Transformarea carbon-d. se produce într-o peliculă foarte subțire (cca 0,1 mm grosime), care separă carbonul de d., de aceea catalizatorul este esențial, deși transformarea este aproape „directă”. O dovadă o constituie marea dificultate de a crește d. scufundat în catalizator topit chiar la numai 1 mm distanță de sursa de carbon.

5) Creșterea cristalului de d. variază cu temperatura de formare. Astfel, la temperaturi mai scăzute predomină forma cubică, la temperaturi medii apare un amestec de forme cub-octaedrice și dodecaedrice, iar la temperaturile cele mai înalte cresc cristale octaedrice. Formele tetraedrice nu s-au realizat.

Rolul catalizatorilor nu a fost unanim apreciat de către toți cercetătorii, astfel încît persistă încă trei ipoteze:

— metalul are doar rol de solvent al carbonului. Carbonul în stare grafitică este dizolvat în metalul topit pînă la nivelul de saturație, iar d. cristalizează în topitură, deoarece soluția este suprasaturată relativ la d. Se presupune că legăturile din rețeaua grafitului se rup complet pe măsură ce grafitul se dizolvă, noua formă luînd naștere prin cristalizarea carbonului din soluția metalică, în condițiile de stabilitate termodinamică a d.;

— metalul nu este un solvent pur fizic, ci are proprietăți chimice, cu efect catalitic asupra tranziției grafit-d. Acest efect poate fi interpretat în mai multe moduri:

a) rolul catalitic constă în reducerea energiei superficiale la interfața grafit-d.;

b) rolul catalitic îl au de fapt ionii pozitivi de carbon care favorizează tranziția grafit-d. datorită razelor ionice mici. Acești ioni se formează numai în topiturile anumitor metale;

c) catalizatorii prezintă posibilitatea de a forma unii compuși intermediari, capabili să se descompună în final dintr-o naștere d., drept unul din produsele de descompunere;

— tranziția grafit-d. se produce fără ca metalul catalizator să se afle în stare de topitură, deci el nu mai are rol de solvent pentru grafit. Tranziția grafit-d. se produce la temperaturi și presiuni mari prin comprimarea și deplasarea straturilor de grafit unele față de altele. Atomii metalului catalizator difuzează în grafit, fiind atrași de atomii de carbon și produc deformarea straturilor plane din rețeaua grafitului. Structurile plane se transformă apoi în structuri în formă de zig-zag, cu unghiuri de $109^{\circ}28'$, specifice rețelei d.

Pentru tranziția grafit-d. în prezența unui metal catalizator a fost elaborat un model, care presupune trei etape principale: dizolvarea carbonului în metal, formarea nucleelor de d. și creșterea cristalelor de d.

Deoarece concluziile ce s-au desprins din acest model concordă cu realitățile experimentale privind condițiile de sinteză a d. din grafit, se consideră în momentul de față că mecanismul acestuia este cel mai probabil. În fig. 6, 7 și 8 sînt prezentate

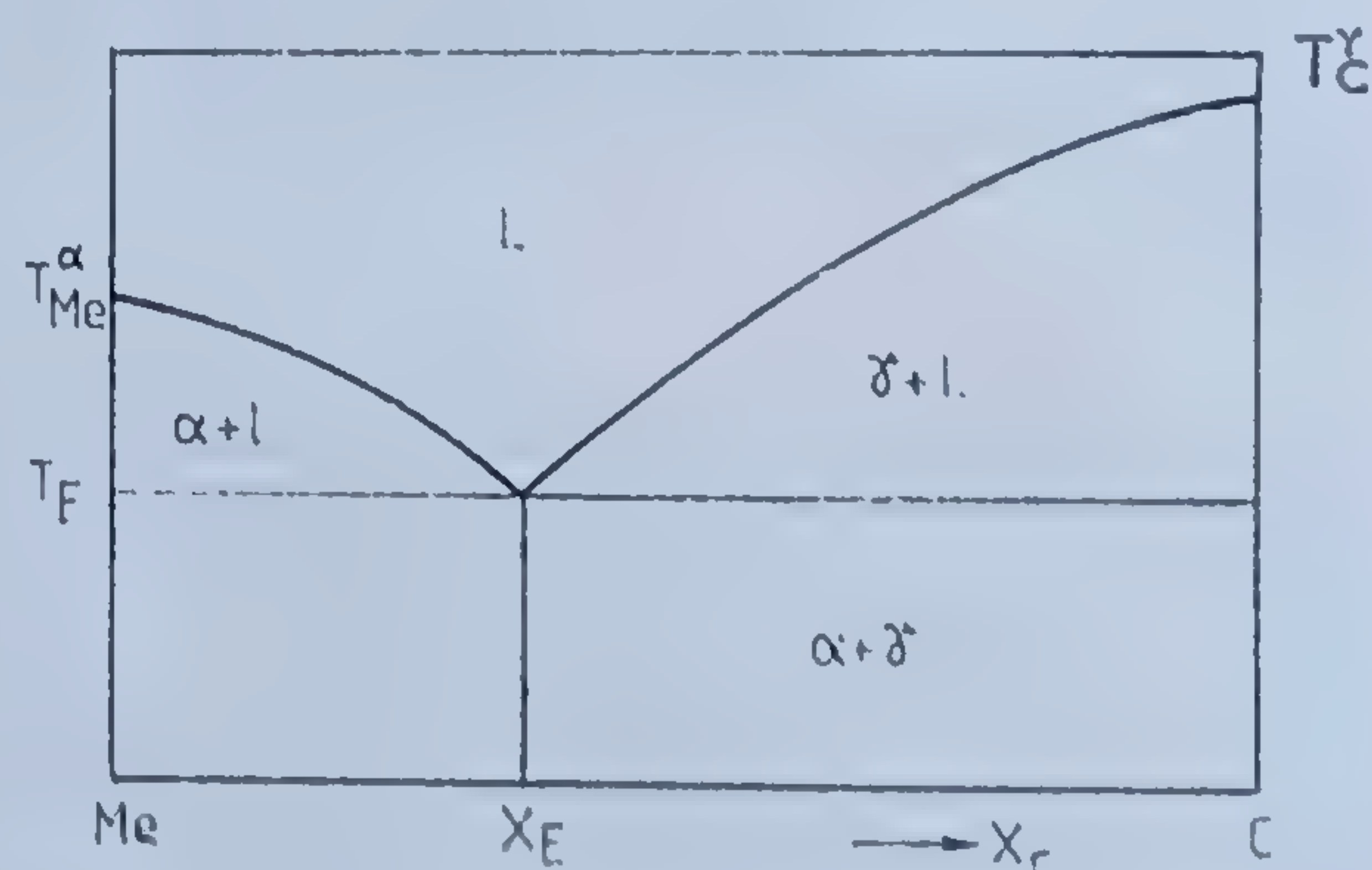


Fig. 6. Diagrama de fază a unui sistem Me-C la $P_1 = 1$ atm.

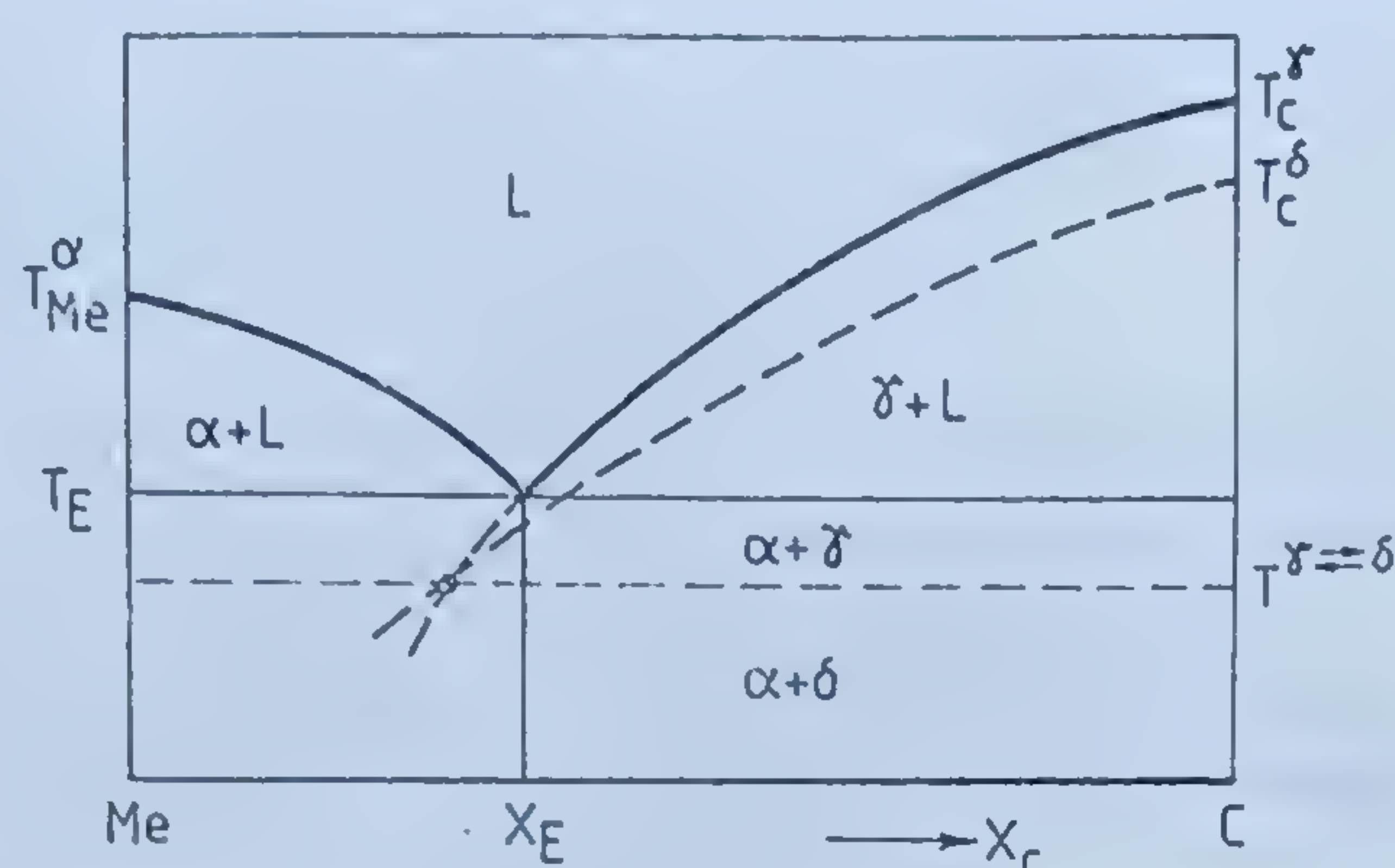


Fig. 7. Diagrama de fază a unui sistem Me-C la $P_2 > P_1$.

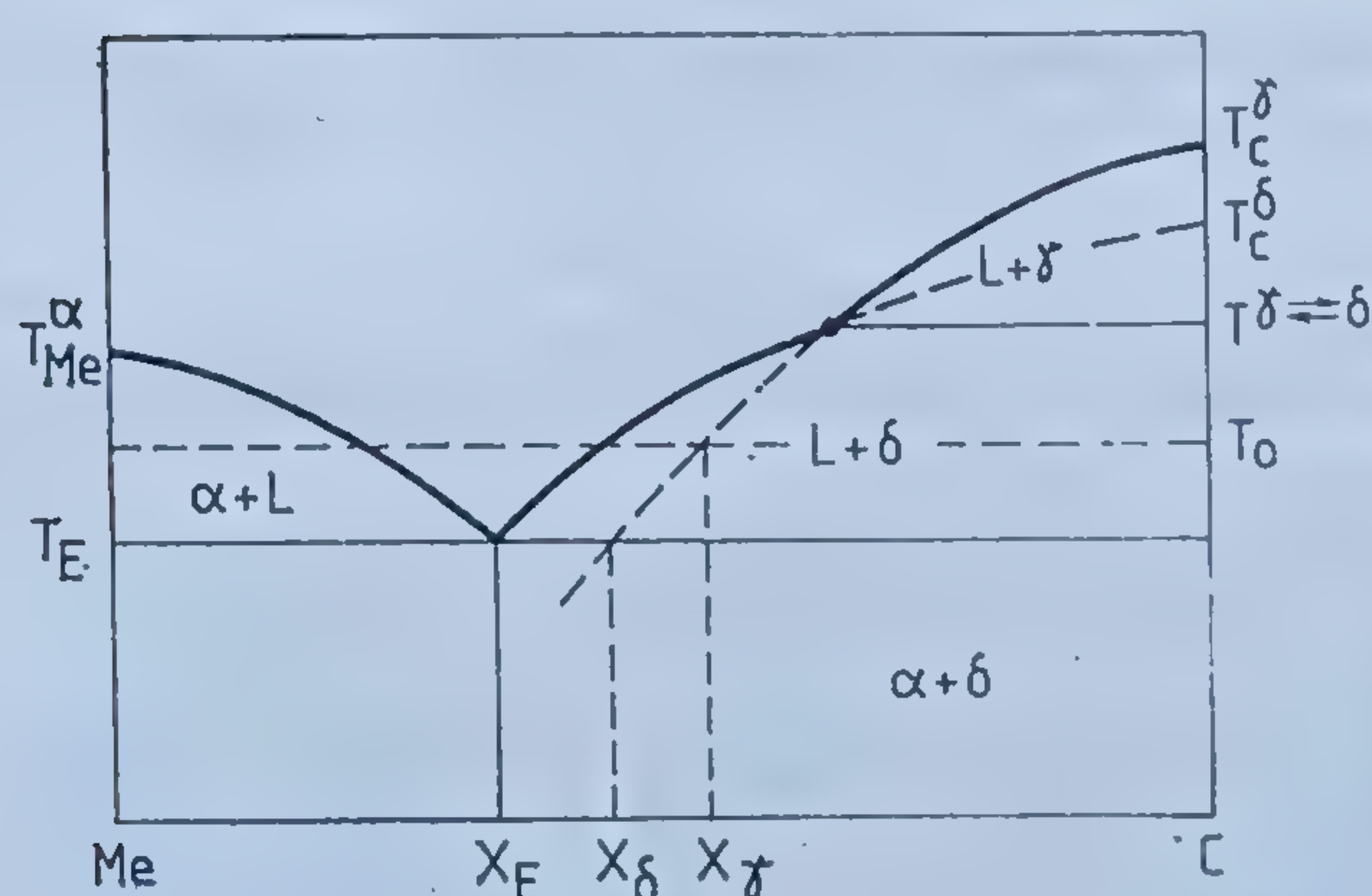


Fig. 8. Diagrama de fază a unui sistem Me-C la $P_3 > P_2 > P_1$.

diagramele de fază ale sistemelor „metal-carbon” la presiune atmosferică ($P_1 = 1$ atm), la presiune mai mare decât cea corespunzătoare liniei de echilibru grafit-d. ($P_2 > P_1$) și la presiuni foarte înalte (în general, mai mari de 130 kbar, respectiv $P_3 > P_2 > P_1$). În fig. 7 și 8 fazele metastabile au fost reprezentate prin linii punctate. Notațiile utilizate au următoarele semnificații: α = fază metalică; γ = fază de grafit; δ = fază diamant; L = faza lichidă; X_c = concentrația atomilor de carbon; X_E = concentrația la eutectic; X_γ = concentrația atomilor de carbon din grafit; X_δ = concentrația atomilor de carbon din diamant; T_E = temperatura de topire a eutecticului metal-carbon; T_0 = temperatură superioară topirii eutecticului ($T_0 > T_E$); T_{Me}^α = temperatura de topire a metalului; T_C^γ = temperatura de topire a grafitului; T_C^δ = temperatura de topire a diamantului; $T^{\delta=\gamma}$ = temperatura de echilibru a tranziției grafit-diamant; $\alpha + L$ = metal + lichid; $\alpha + \gamma$ = metal + grafit; $\alpha + \delta$ = metal + diamant } faze solide; $\gamma + L$ = grafit + lichid; $\delta + L$ = diamant + lichid.

Dizolvarea carbonului în metal

La presiune normală grafitul este faza termodinamic stabilă pe întreg domeniul de temperaturi. Diagrama de fază corespunde fig. 6 și constă din faza metalică, faza grafit și faza lichid. La creșterea presiunii la valori superioare liniei de echilibru grafit-d., d. este faza termodinamic stabilă la temperaturi joase, grafitul rămânând faza stabilă la temperaturi înalte (fig. 7). Diagrama de fază indică faza metalică, faza grafit, faza d. și faza lichid. La creșterea în continuare a presiunii, d. devine faza termodinamic stabilă la temperaturi din ce în ce mai înalte și eventual la peste 125 kbar, rămâne sta-

bil până la punctul de topire (fig. 8). Aceasta fiind situația curentă de realizare a tranziției grafit-d., în continuare se vor prezenta fenomenele ce au loc la interfața metal-grafit, aflată la presiunea P_3 . Dacă inițial interfața metal-grafit se află la temperatura camerei, cu creșterea temperaturii peste valoarea temperaturii de topire a eutecticului metal-carbon are loc difuzia în stare solidă a carbonului în metal, iar la atingerea concentrației corespunzătoare curbei liquidus, metalul se topește. După topirea metalului, carbonul se dizolvă în metalul lichid până la atingerea concentrației de echilibru corespunzătoare condițiilor de presiune și temperatură ale sistemului. În urma dizolvării grafitului în metalul catalizator este posibil ca în această soluție să apară compuși de tip carbură, care se vor descompune ulterior la creșterea temperaturii.

Formarea nucleelor de d.

Deoarece la temperatura T_0 , concentrația de echilibru a carbonului în soluția de d. este mai mică decât concentrația de echilibru a carbonului în soluția de grafit, concentrația de carbon din soluția metalică se reduce prin precipitarea fazei stabile — d. Din punct de vedere termodinamic, se poate considera că nucleele de d. apar datorită fluctuațiilor de fază în materialul inițial (grafit în soluția metal-carbon), cele mai mari ducând la transformarea în germeni sau centri de cristalizare de diferite mărimi. Energia de nucleație (ΔG) reprezintă diferența a două valori energetice de forma:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (1)$$

unde

$$\Delta G_s = \sigma \cdot s > 0 \quad (1a)$$

$$\Delta G_v = -v \cdot \Delta g = -v(g_l - g_s) < 0, \quad (1b)$$

în care: σ este tensiunea superficială; s — suprafața germenului; v — volumul germenului; g_l — energia liberă a unității de volum a lichidului; g_s — energia liberă a unității de volum a solidului (cristal). ΔG_s reprezintă lucrul mecanic necesar învingerii tensiunii superficiale la formarea nucleului, fiind proporțional cu suprafața nou creată. Al doilea termen (ΔG_v) reprezintă energia câștigată datorită energiei interne mai reduse a stării cristaline decât a stării lichide (de soluție) și este proporțională cu volumul germenului format (fig. 9).

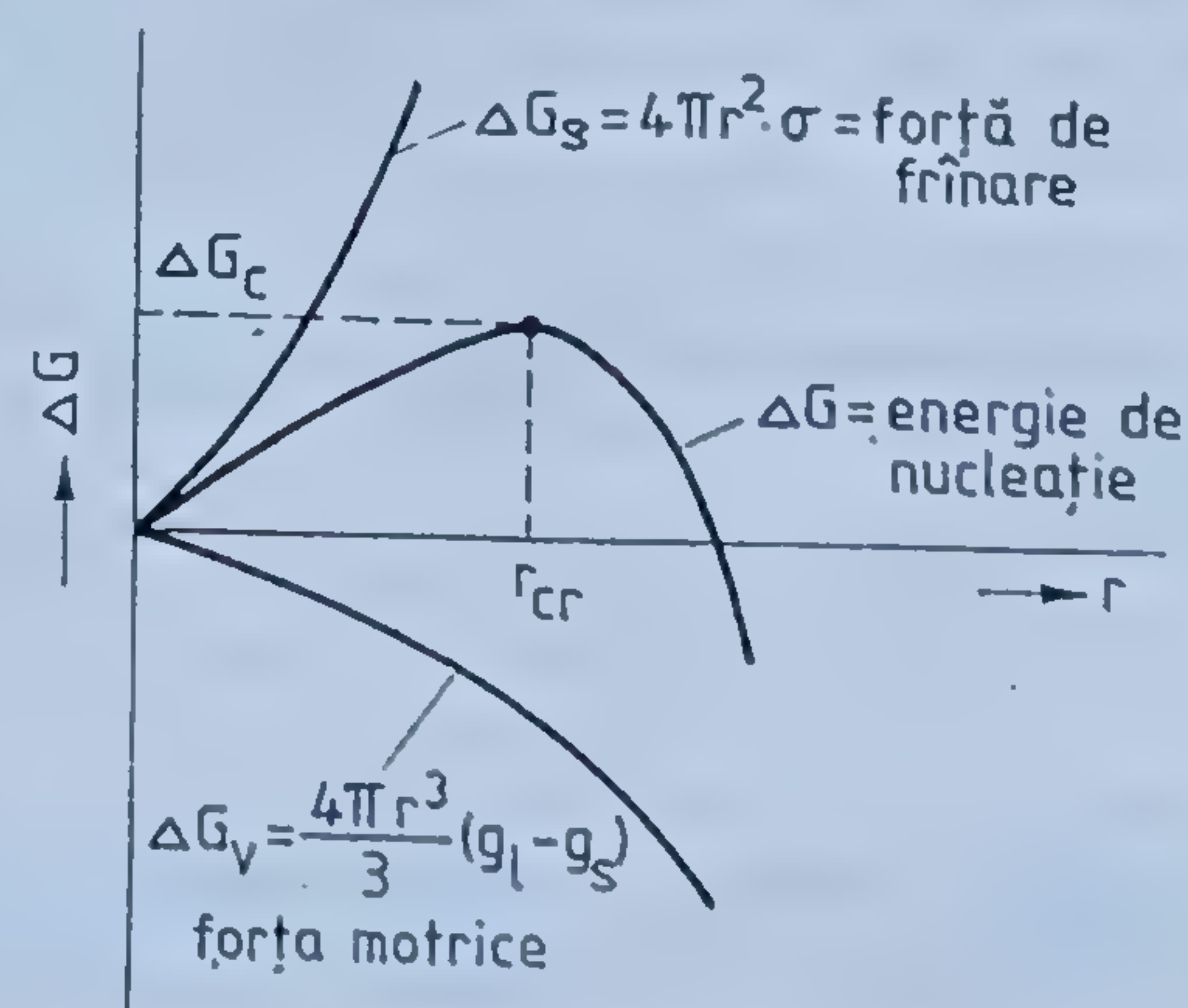


Fig. 9. Variația energiei de nucleație (ΔG) cu raza germenului de cristalizare (r).

Presupunând că germenii formați au formă sferică cu raza r , energia de nucleație are expresia:

$$\Delta G = \sigma \cdot 4\pi r^2 - (g_l - g_s) \cdot \frac{4\pi r^3}{3} \quad (2)$$

Pentru transformarea solid-lichid se poate scrie :

$$\Delta G^{SL} = \Delta H^{SL} - T \cdot \Delta S^{SL} \text{ și } \Delta G^{SL} = 0 \text{ pentru } T = T^{SL} \quad (3)$$

de unde

$$\Delta S^{SL} = \frac{\Delta H^{SL}}{T^{SL}} \quad (3a)$$

În acest caz rezultă :

$$g_l - g_s = \frac{\Delta H^{SL}}{T^{SL}} \cdot \Delta T = \frac{\rho_c}{M} \cdot \frac{\Delta \bar{H}^{SL}}{T^{SL}} \cdot \Delta T \quad (4)$$

unde : M reprezintă masa molară a cristalului ; ρ_c — densitatea fazei solide (a cristalului format) ; $\Delta \bar{H}^{SL}$ — căldura molară latentă în transformarea solid-lichid ; $\Delta T = T^{SL} - T$ — căldura sistemului la presiune constantă.

Punând condiția de maxim, în cazul energiei de nucleație se obține valoarea razei critice a germenului de d.

$$\frac{\partial}{\partial r} (\Delta G) = 0 \Rightarrow r_{cr} = \frac{2\sigma \cdot M \cdot T^{SL}}{\rho_c \Delta \bar{H}^{SL} \cdot \Delta T} \quad (5)$$

Cunoscând valoarea razei critice și introducând-o în relația (2) se obține expresia energiei libere critice (energie de activare) :

$$\Delta G_c = \frac{16}{3} \cdot \frac{\pi \cdot \sigma^3 \cdot M^2}{\rho_c^2} \cdot \frac{T^{SL^2}}{\Delta \bar{H}^{SL^2} \cdot \Delta T^2} \quad (6)$$

sau :

$$\Delta G_c = \frac{16}{3} \cdot \frac{\pi \cdot \sigma^3}{(g_l - g_s)^2} \quad (6a)$$

Din expresia razei critice (5) și a energiei critice (6) reiese că aceste mărimi depind indirect de gradul de subrăcire al sistemului, în primul caz, și de pătratul acestuia, în al doilea caz. Prin urmare, cu cât subrăcirea va fi mai mare, cu atât se vor forma mai multe nuclee și mai rapid, dar ele vor fi, totodată, foarte mici. În mod analog se obține expresia razei critice în funcție de gradul de suprasaturare al sistemului :

$$r_{cr} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{\rho_c \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{C}{C_0}} \quad (7)$$

unde : R este constanta universală a gazelor ; T — temperatura sistemului ; C_0 — concentrația soluției saturate la temperatura T ; C — concentrația soluției suprasaturate ;

$\ln \frac{C}{C_0}$ — gradul de suprasaturare.

Și în acest caz se observă cum creșterea gradului de suprasaturare și creșterea temperaturii duc la formarea unor germeni cît mai mici.

După Volmer viteza de formare a germenilor sau viteza de nucleație este dată de o relație de forma :

$$I = K'c^{-\frac{A}{KT}} \quad (8)$$

În care energia de activare A este determinată de energia de nucleație sau energia liberă critică ΔG_c și de energia de activare necesară pentru difuzia atomilor de carbon la locul de formare a germenului ΔG_d . În acest caz relația (8) devine :

$$I = K'c^{-\frac{\Delta G_c + \Delta G_d}{K \cdot T}} \quad (8a)$$

Pentru a deduce expresia vitezei de nucleație funcție de gradul de subrăcire a sistemului, ecuația (8a) se scrie :

$$I = I_0 \exp \left[-\frac{a(T^{SL})^2}{(T^{SL} - \Delta T)\Delta T} \right] \quad (8b)$$

În care

$$I_0 = K'c^{-\frac{\Delta G_d}{K \cdot T}} \quad (8c)$$

$$a = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3 M^2}{\rho_c^2 \cdot \Delta \bar{H}^{SL^2} \cdot K} \quad (8d)$$

Din ecuația (8b) se observă că viteza de nucleație are valoarea zero pentru $\Delta T = 0$ și pentru $\Delta T = T^{SL}$, adică $T = 0$. Impunând condiția de maxim :

$$\frac{dI}{d(\Delta T)} = 0 \quad (9)$$

se obține :

$$\Delta T|_{I=I_{\max}} = \frac{2}{3} T^{SL} \quad (9a)$$

$$T|_{I=I_{\max}} = \frac{1}{3} T^{SL} \quad (9b)$$

La aceste valori ale subrăcirii, respectiv temperaturii sistemului, viteza de nucleație este maximă, și anume :

$$I_{\max} = I_0 c^{-\frac{27a}{4T^{SL}}} \quad (10)$$

Viteza de nucleație se exprimă practic prin numărul de nuclee care se formează în unitatea de timp și de volum.

Creșterea cristalelor de d.

Analizele efectuate pe cristale de d. la presiuni și temperaturi înalte au evidențiat prezența spiralelor de creștere pe suprafața cristalelor, ceea ce a dus la ipoteza conform căreia legile creșterii cristalelor la presiune atmosferică rămân valabile și la presiune înaltă. În același timp s-a observat că la suprafața cristalului există o peliculă de catalizator înghețată. Aceasta a dus la ipoteza că grafitul se dizolvă în pelicula de catalizator topit, creșterea cristalului realizându-se printr-un fenomen de difuzie al atomilor sau grupurilor de atomi de carbon către nucleul de d. existent.

În fig. 10 sînt redați schematic parametrii vitezei de creștere a cristalului.

Pentru cristalizarea din soluții, mecanismul difuziei se explică prin existența în jurul nucleului a unei pelicule de cristalizare în care concentrația este mai mică (în jurul concentra-

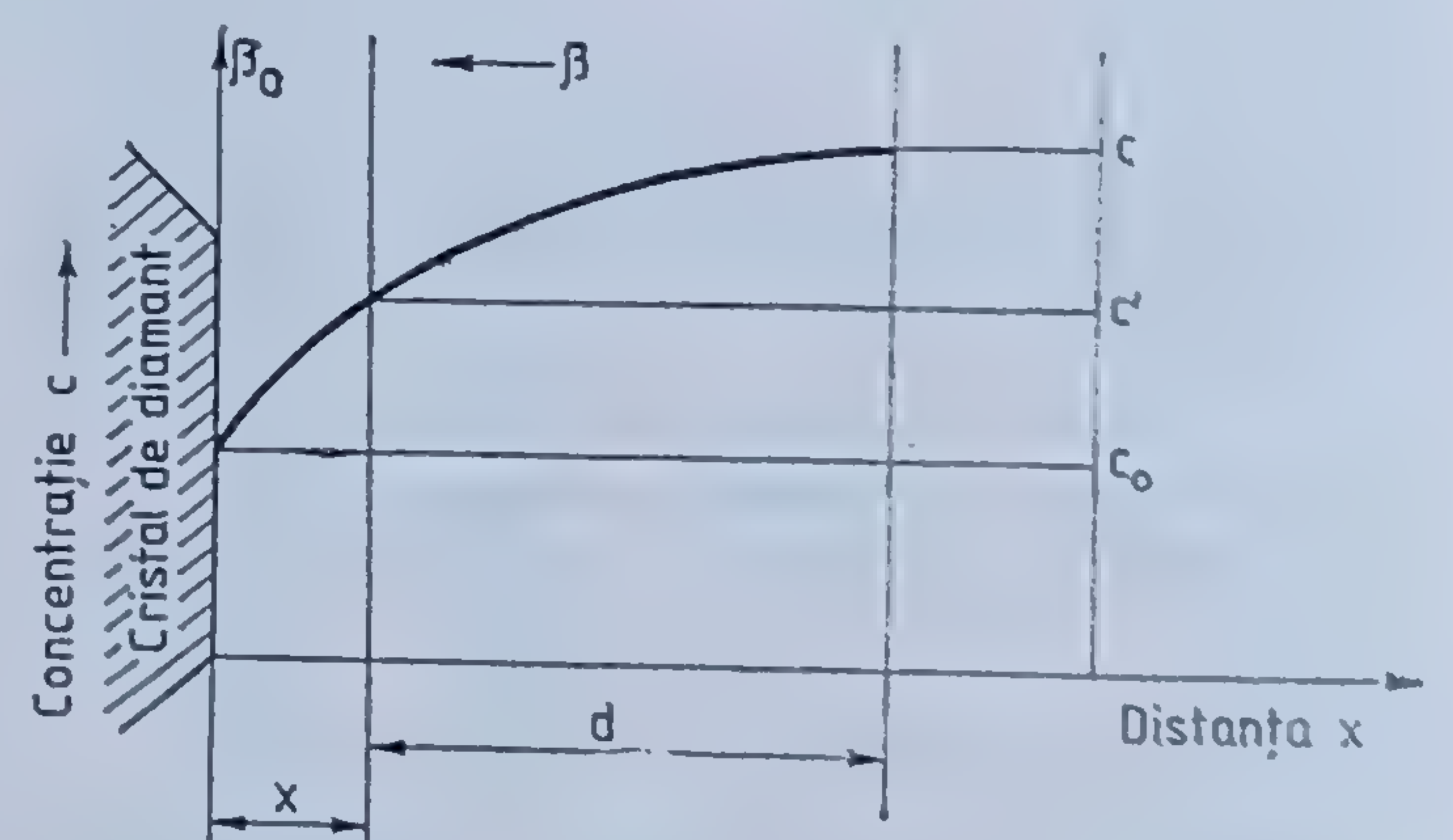


Fig. 10. Definirea parametrilor vitezei de creștere a cristalelor de diamant :

C_0 — concentrația de echilibru (la suprafața cristalului) ; C — concentrația soluției suprasaturate ; C' — concentrația în apropierea suprafeței cristalului (la limita stratului laminar) ; z — stratul laminar ; d — grosimea stratului de difuzie ; β_0 — constanta de viteză a cristalizării ; β — coeficient de transfer de masă prin difuzie.

ției de saturație C_0), decât în soluția suprasaturată (cu concentrația C). Gradientul de concentrație asigură un curent de difuzie, astfel încât viteza de creștere a cristalului poate fi exprimată prin legea lui Fick:

$$\frac{dm}{dt} = \beta \cdot s \cdot (C - C_0) \quad (11)$$

unde: m reprezintă cantitatea de substanță depusă pe suprafața cristalului; β — coeficientul de transfer de masă; s — suprafața cristalului; $C - C_0$ — suprasaturația soluției. Deoarece coeficientul de transfer de masă este determinat de raportul dintre coeficientul de difuzie D și grosimea stratului de difuzie d , relația (11) devine:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{d} \cdot s \cdot (C - C_0) \quad (12)$$

Dacă se ține cont că gradientul de concentrație are expresia:

$$\text{grad } c = \frac{C - C_0}{d} \quad (12a)$$

atunci se obține:

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot s \cdot \text{grad } c \quad (13)$$

Considerind în continuare că în apropierea suprafeței cristalului concentrația C' este mai mică decât concentrația de saturație din soluție C , dar mai mare decât concentrația de echilibru de pe suprafața cristalului, C_0 , și că C' diferă de la o față la alta a cristalului în funcție de valorile specifice ale lui β_0 (coeficientul vitezei de cristalizare) pentru fiecare față, procesul cristalochimic de depunere a substanței din stratul laminar α pe suprafața cristalului va fi definit de relația:

$$\frac{dm}{dt} = \beta_0 \cdot s \cdot (C' - C_0) \quad (14)$$

Dacă avem de-a face cu un proces staționar, când cantitatea de substanță adusă prin difuzie în stratul laminar este egală cu cantitatea de substanță depusă cristalochimic pe suprafața cristalului, viteza de creștere a cristalului este controlată de ambele fenomene și are următoarea expresie:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta_0}} (C - C_0) \quad (15)$$

Dacă viteza etapei cristalochimice este mult mai mare decât viteza de difuzie ($\beta_0 \gg \beta$), ecuația (15) capătă forma (11) și fenomenul este controlat de difuzie.

Dacă viteza de difuzie este mult mai mare decât viteza etapei cristalochimice ($\beta \gg \beta_0$), fenomenul este controlat de etapa

cristalochimică și viteza de creștere a cristalului este redată de ecuația (14) modificată:

$$\frac{dm}{dt} \approx \beta_0 \cdot s \cdot (C - C_0) \quad (16)$$

Altfel spus, viteza totală a procesului este limitată de însăși asocierea atomilor de carbon în rețeaua cristalină. Ecuațiile anterioare nu pot însă explica unele particularități ale creșterii cristalelor, ca: limitarea lor cu plane sau, mai mult, situația când un cristal prelucrat sub formă de sferă cufundat într-o soluție suprasaturată crește tot sub forma unui poliedru. Pentru a putea explica acest fenomen trebuie să se admită fie că pentru fiecare plan de cristalizare există o concentrație C_0 proprie, fie că fiecărui plan i se asociază un strat laminar de grosime α individualizat. Procesul de creștere a cristalelor de d se autointreține atâta timp cât concentrația atomilor sau grupurilor de atomi de carbon din soluția metal-carbon este mai mare sau egală cu concentrația atomilor de carbon din d (x_{L8}). Dacă în imediata apropiere a nucleelor de d lipsesc atomii sau grupurile de atomi adecvați se produce o perturbare a procesului de creștere sau acesta chiar încetează. Dacă echilibrul energetic al sistemului nu favorizează creșterea cristalelor de d (când întreg sistemul sau o parte a sa se află la o temperatură mai mare decât cea indicată de echilibrul grafit- d) sau reacția cu catalizatorul (datorită mișcărilor de vibrație ale atomilor de C , aceștia sau chiar grupuri de atomi de carbon din d trec în soluția metal-carbon), d se dizolvă parțial sau chiar total.

În consecință, creșterea cristalelor de d reprezintă un proces reversibil la echilibru, care poate fi redat simplificat cu ajutorul schemei din fig. 11, ce prezintă trecerea grafitului în d și a d în grafit.

Condiții termodinamice de stabilitate presiune-temperatură

Nucleele de d apar în soluția suprasaturată $Me-C$, creșterea avînd loc datorită transferului atomilor de carbon din grafit prin pelicula subțire de metal catalizator la suprafața nucleului de d , transferul fiind datorat diferenței de solubilitate în metalul solvent-catalizator a grafitului și d . La presiuni în domeniul de stabilitate a d , când acesta este practic insolubil, grafitul este foarte solubil. De aceea condițiile de presiune și temperatură necesare tranziției grafit- d în procesul catalizat de metalul solvent sînt definite de aria cuprinsă între linia de echilibru grafit- d și curba de topire a eutecticului metal-carbon, intersecția acestor două curbe reprezentînd condițiile minime de sinteză a d . Spre exemplificare sînt prezentate sistemele nichel-carbon și cobalt-carbon utilizate la sinteza d .

În sistemul nichel-carbon, ecuația curbei de topire a eutecticului $Ni-C$ a fost determinată, cunoscînd valorile dP/dT la presiune normală și valoarea temperaturii de eutectic la aceeași presiune:

- temperatura eutecticului $Ni-C = 1314^\circ C$;
- $dP/dT = 0,048 \text{ GPa}/^\circ C$.

În acest caz ecuația dreptei de topire este:

$$P = 0,048(t - 1314) \quad (17)$$

în care: P este presiunea în GPa; t — temperatură în $^\circ C$. Intersectînd această dreaptă cu linia de echilibru grafit- d , dată de ecuația: $P = 12,5 + 0,025 T$, rezultă drept condiții minime de presiune și temperatură pentru sinteza d următoarele valori:

$$P_{mta} = 5,4 \text{ GPa}; T_{mta} = 1431^\circ C$$

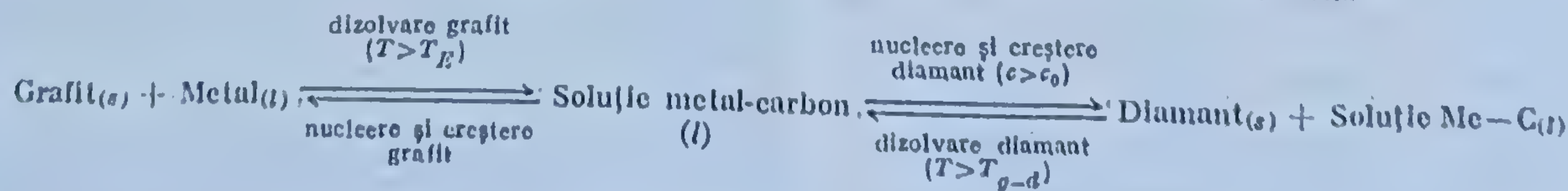


Fig. 11. Schema procesului de creștere a diamantelor sintetice.

În mod similar pentru sistemul cobalt—carbon, avînd temperatura de topire a eutecticului 1319°C și valoarea $dP/dT = 0,141 \text{ GPa/}^\circ\text{C}$, ecuația dreptei de topire va fi de forma:

$$P = 0,141(t - 1319) \quad (18)$$

Condițiile minime de presiune și temperatură în acest caz vor fi:

$$P_{min} = 5,1 \text{ GPa și } T_{min} = 1352^\circ\text{C}$$

În fig. 12 sînt prezentate grafic condițiile de sinteză a d. în cazul utilizării drept metal solvent—catalizator a nichelului (a) și cobaltului (b).

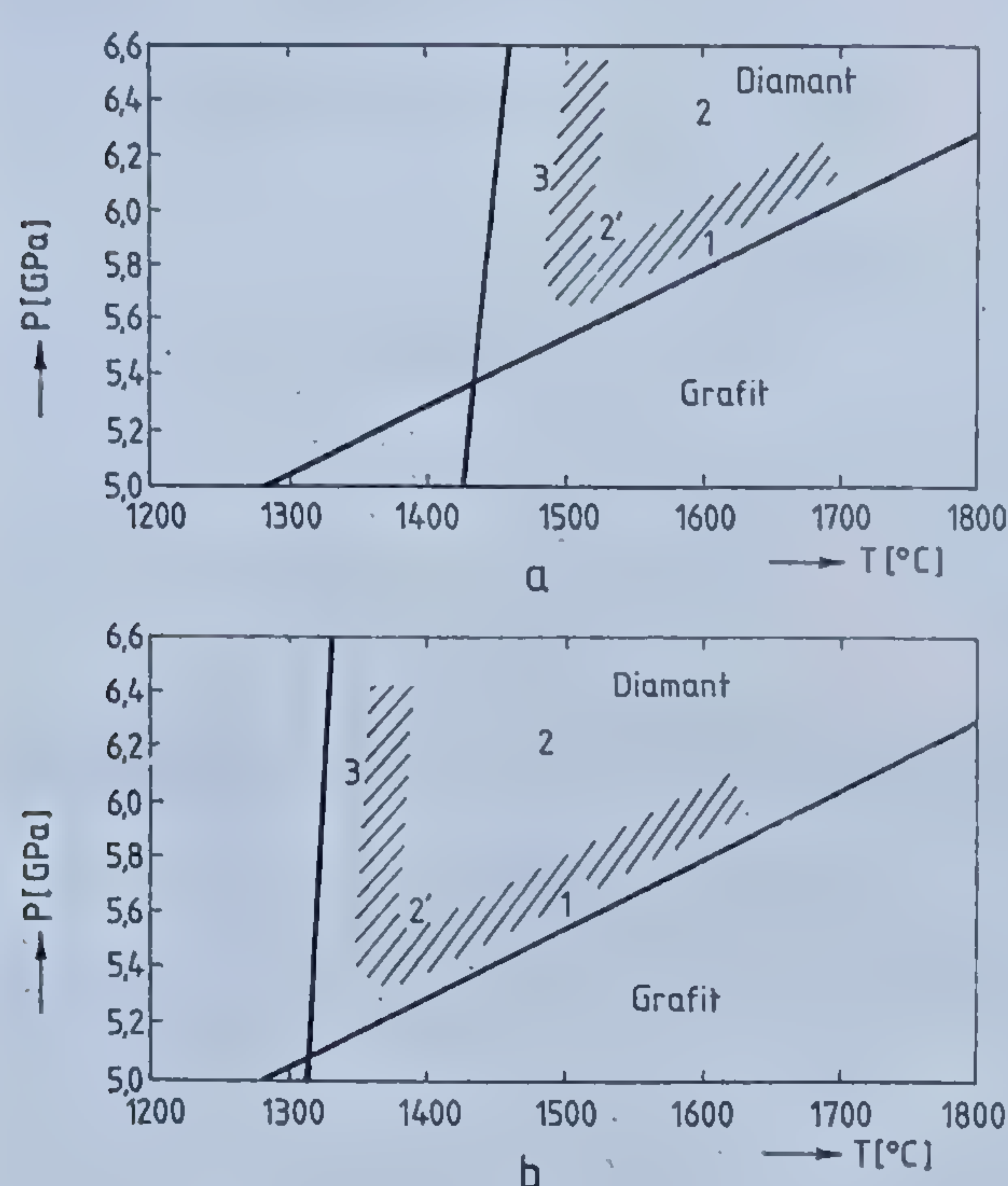


Fig. 12. Determinarea condițiilor de sinteză a diamantelor în sistemele Ni—C (a) și Co—C (b).

Modificînd condițiile de presiune și temperatură, în anumite limite, se poate controla creșterea cristalelor de d. Domeniile în care se poate realiza creșterea controlată au fost împărțite în 4 subdomenii de creștere după cum urmează:

- 1) domeniul presiunilor joase și temperaturii foarte puțin peste temperaturile liniei de echilibru grafite-d. — rezultă cristale de dimensiuni mari cu nivel de defecte redus;
- 2) domeniul presiunilor înalte și al temperaturii intermediare — cristale neregulate cu nivel mare de defecte, dimensiuni medii;
- 2') domeniul presiunilor intermediare și al temperaturii intermediare — cristale cu nivel mediu de defecte și dimensiuni mari;
- 3) domeniul temperaturilor joase și al presiunilor mari rezultă d. cu nivel redus de defecte, dar de dimensiuni reduse.

Acestea sînt reprezentate pe diagramele din fig. 12 prin numerele corespunzătoare.

Un aspect important în realizarea practică a sintezei d. l-a reprezentat măsurarea presiunii și temperaturii în camerele de sinteză. Datorită valorilor mari ale presiunii necesare sintezei, dispozitivele clasice de măsurare a presiunii (manometre) nu puteau fi aplicate, iar măsurarea temperaturii cu termocuple prezintă erori datorită variației tensiunii electromotoare induse cu presiunea și temperatura. De aceea, în primul caz au trebuit căutate alte principii de măsurare,

iar în al doilea caz s-a impus determinarea abaterilor valorilor tensiunii electromotoare, respectiv a erorii de măsurare ΔT .

Măsurarea presiunii

În domeniul de presiuni 0—100 kbar, pentru măsurarea presiunilor se utilizează variațiile rezistenței electrice care însoțesc transformările polimorfe ale bismutului, cesiului, bariului și talului. În tabelul 1 sînt prezentate tranzițiile

Tabelul 1

Presiunile corespunzătoare tranzițiilor de fază ale elementelor: Bi, Cs, Ba și Tl

Elementul metalic	Tipul tranziției	Presiunea la 25° C kbar
Bismut	Bi I → Bi II	25,40 ± 0,09
	Bi II → Bi III	26,97 ± 0,20
	Bi III → Bi IV	77,5 ± 1,0
	Bi IV → Bi V	89 ± 1
Cesiu	Cs I → Cs II	22,6 ± 0,6
	Cs II → Cs III	41,7 ± 1,0
Bariu	Ba I → Ba II	58,5 ± 0,5
Taliu	Tl I → Tl II	36,69 ± 0,2

de fază utilizate ca puncte fixe pentru etalonarea sistemelor de măsurare a presiunii în camerele de reacție, iar în fig. 13

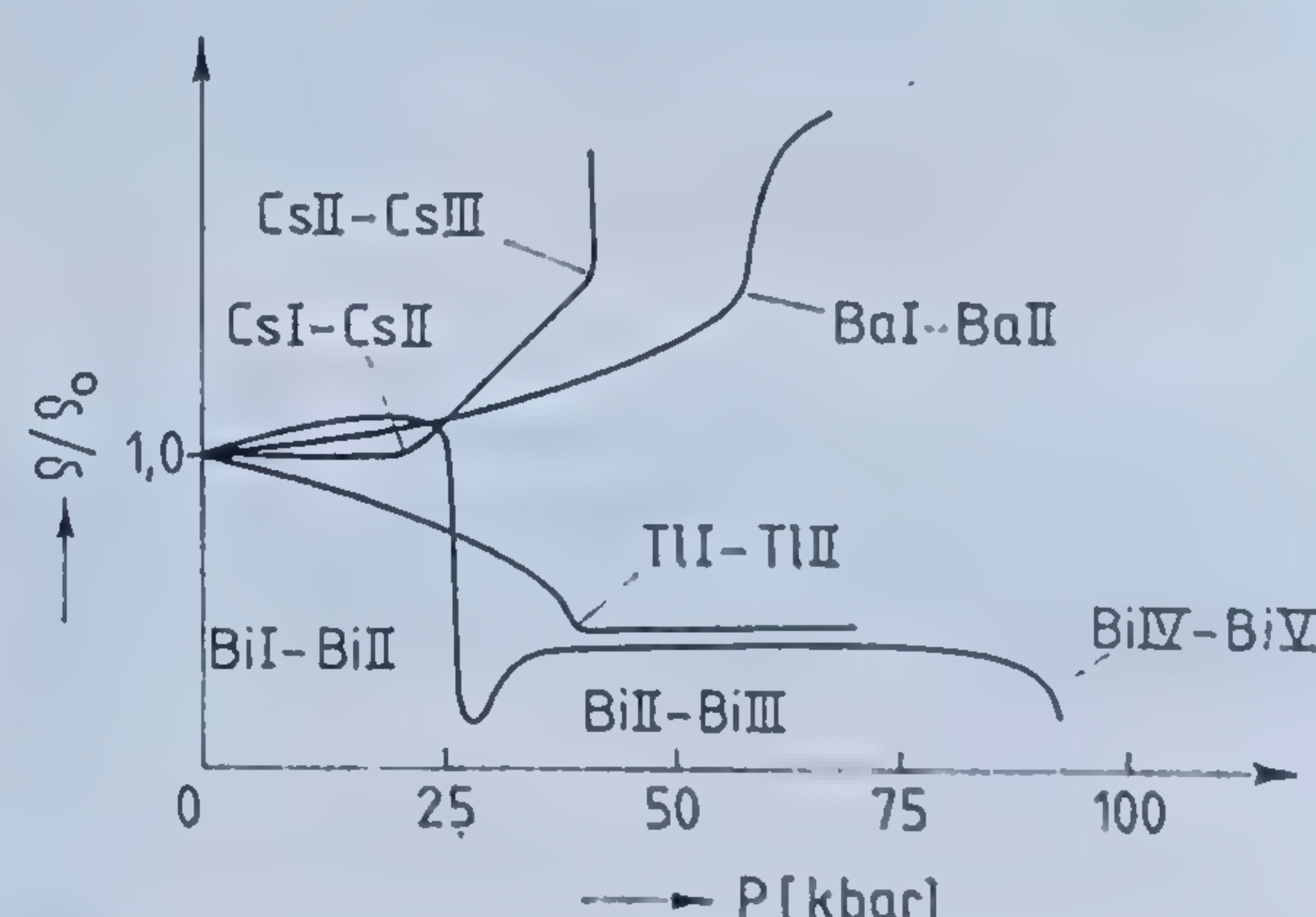


Fig. 13. Variația rezistivității electrice cu presiunea pentru elementele Bi, Cs, Ba, Tl.

sînt prezentate curbele de variație a rezistivității electrice cu presiunea pentru elementele Bi, Cs, Ba și Tl. Tranzițiile de fază sînt marcate prin variația bruscă a rezistivității electrice. În mod practic măsurarea presiunii se realizează cu ajutorul unui montaj de tipul celui prezentat în fig. 14, prin detectarea tranzițiilor de fază ale metalului din care este confecționat firul metalic, δ .

Măsurarea temperaturii

Cuplurile termoelectrice reprezintă mijlocul cel mai potrivit pentru măsurarea temperaturii în camerele de înaltă presiune cu încălzire interloară. Termometrele cu rezistență sînt afectate de erori necontrolabile, datorită distribuției neuniforme

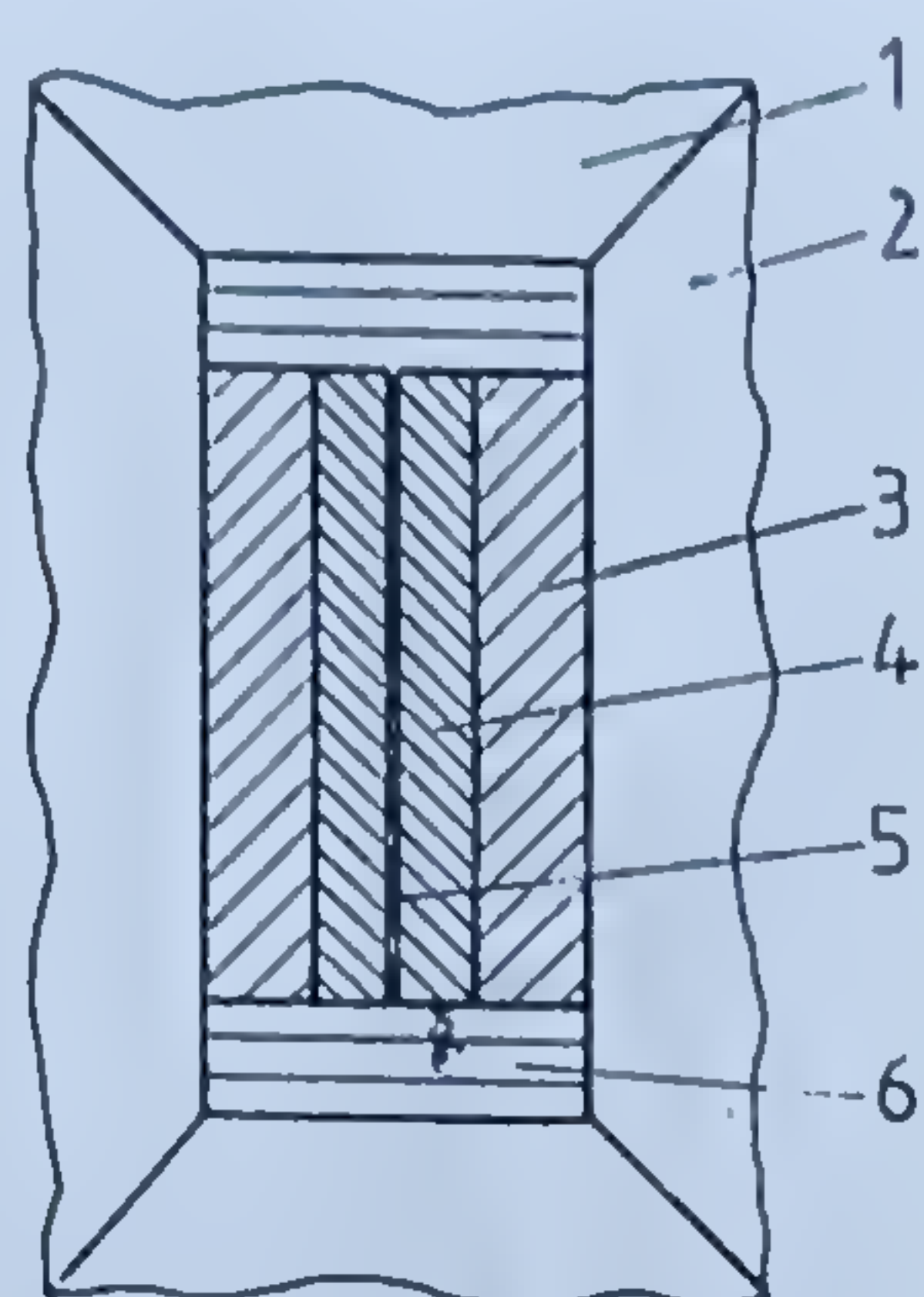
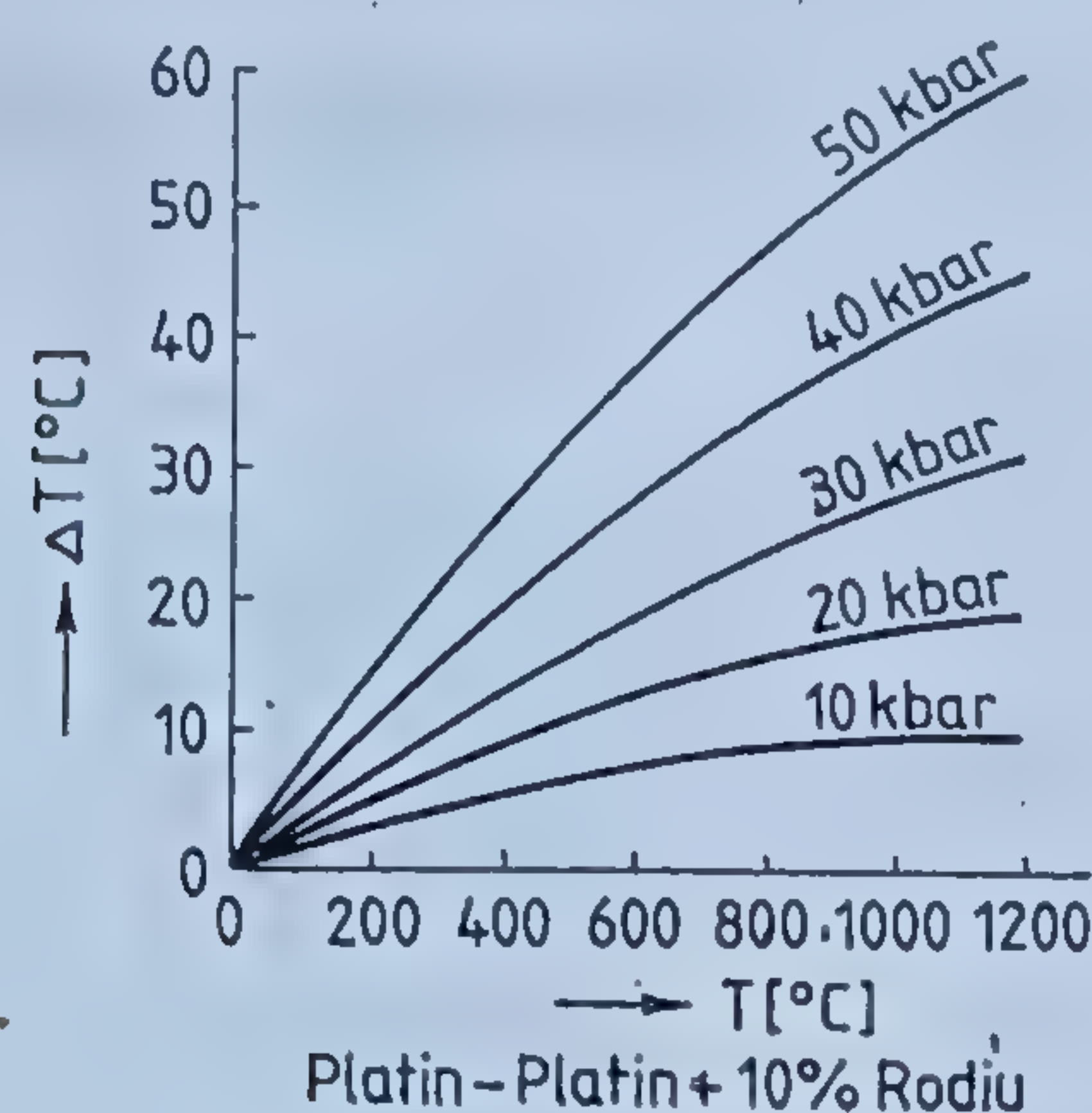


Fig. 14. Montaj experimental în camera de reacție pentru măsurarea presiunii:

1 — poanson; 2 — cameră de presiune; 3 — cilindru din material izolant termic și electric (talc: $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ sau pirofilit: $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$); 4 — cilindru din mediu hidrostatic; 5 — fir metalic (Bi, Cs, Ba, Tl); 6 — pistoane cilindrice.



mică abatere $\Delta T = T_{\text{real}} - T_{\text{indicat}}$ se realizează la termocuplul de cromel-alumel, iar „neliniaritatea” ceva mai pronunțată a dependenței $\Delta T = f(T)$ nu deranjează, deoarece are loc în domeniul de temperaturi joase; în domeniul de temperaturi peste 800°C , ΔT este aproape o constantă.

Aparate utilizate în sinteza d.

Pentru sinteza d. sînt utilizate aparatele de tip „centură” în două variante „belt” și „girdle”, a căror caracteristică o constituie suportul solid al pistoanelor și etanșarea cu material solid ușor deformabil. Aceste caracteristici au permis realizarea într-un volum de pînă la 10 cm^3 a unei presiuni de peste 100 kbar, la temperaturi de peste 2000°C .

Variantă „belt”

În principiu aparatele de tip „belt” constau din două pistoane conice și un vas inelar introdus în mai multe centuri de sprijin. Proba de studiat este înglobată într-o masă de pirofilit cu rol de izolator termic și electric, iar etanșarea se asigură prin conuri de pirofilit sau alt material ușor deformabil, care, în timpul comprimării, curge printre piston și vas. Existența materialului de etanșare între pistonul conic și vas nu împiedică atingerea unei presiuni ridicate în probă. În fig. 16 este redat principiul etanșării. Se observă că la o

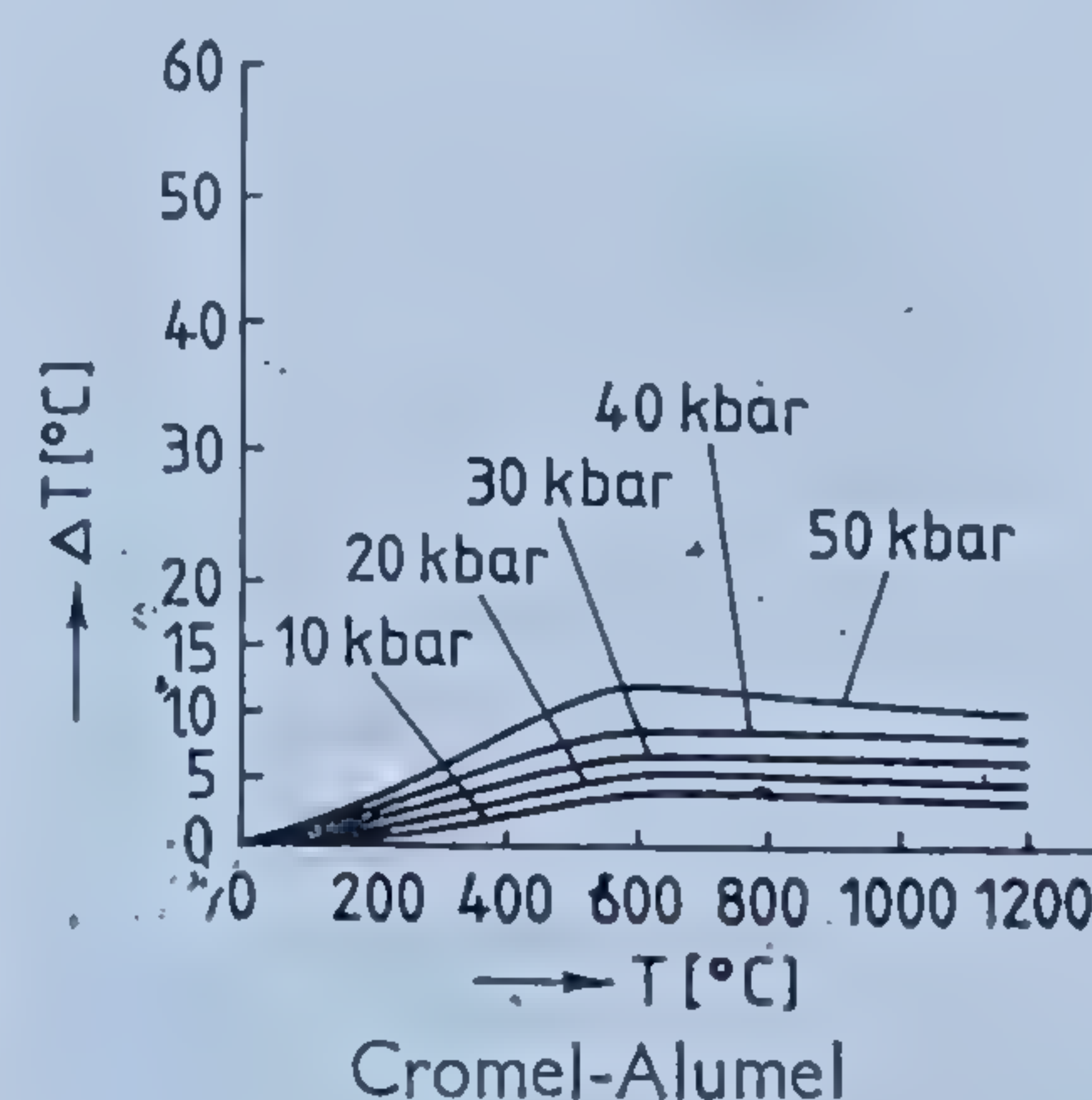


Fig. 15. Corelația de temperaturi $\Delta T = T_{\text{real}} - T_{\text{inregistrat}}$ la diferite presiuni și temperaturi pentru termocuplurile de Pt-Pt + Rh și cromel-alumel.

a tensiunilor ce nu pot fi eliminate. Tensiunea electromotoare a cuplului termoelectric depinde de structura electronică a celor două metale care îl alcătuiesc, iar aceasta este influențată de presiune. Efectul presiunii asupra tensiunii electromotoare a termocuplului în ambele ramuri metalice pe un interval pînă la 1300°C și la presiuni cuprinse între 10 și 50 kbar a fost pus în evidență de Hanneman și Strong, prin etalonarea unui aparat de tip „belt” pe baza curbei de topire a germaniului. Datele obținute de el se corelează cu cele obținute experimental pe baza fenomenului de difuzie și din curba de echilibru între fazele α și γ din diagrama de stare a fierului. În fig. 15 este redată corelația de temperatură pentru termocuplurile cromel-alumel și platin-platin + 10% rodium la diferite presiuni și temperaturi în domeniul de sinteză a d. Din diagrame se observă că cea mai

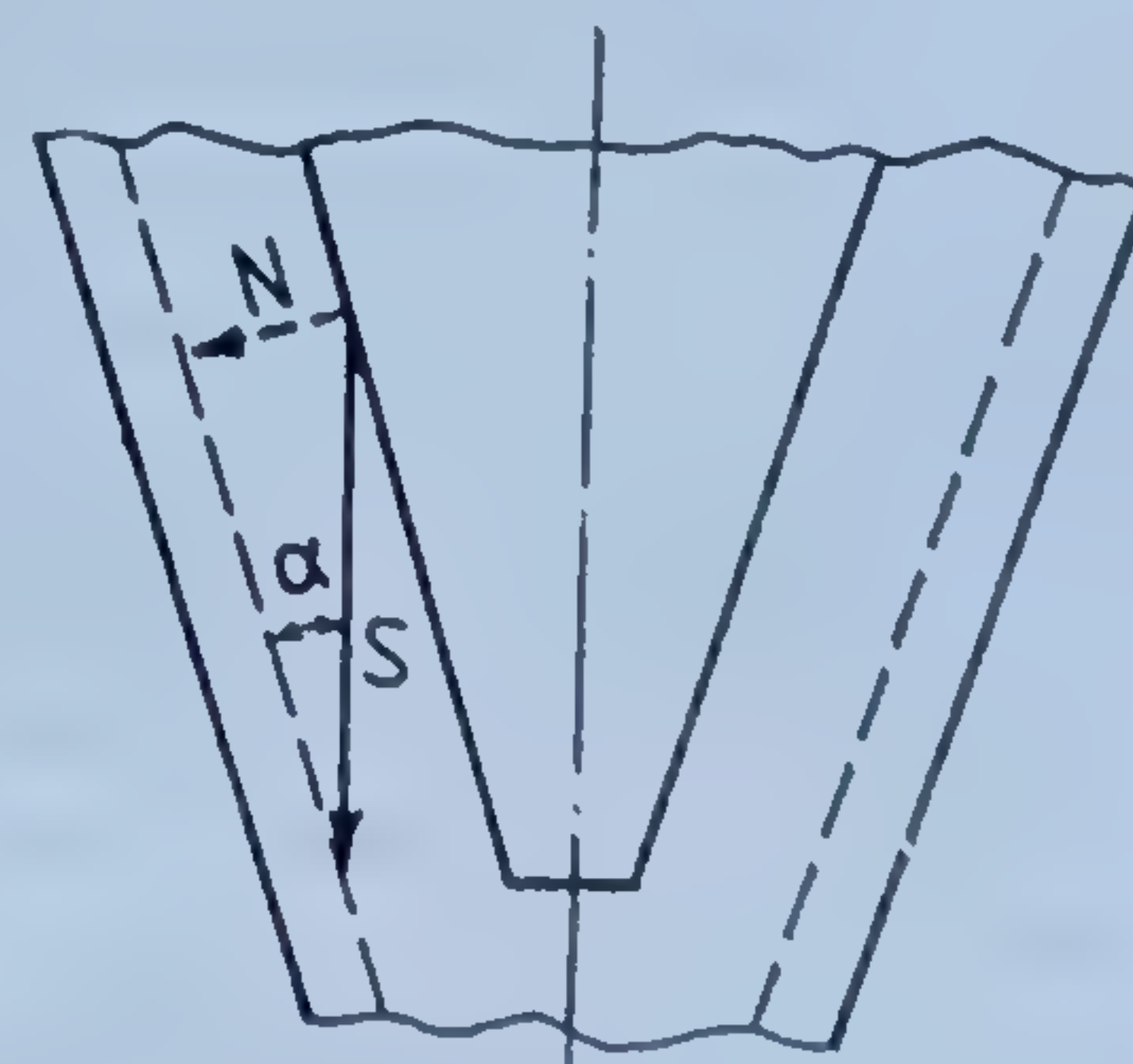


Fig. 16. Principiul de etanșare a pistoanelor conice.

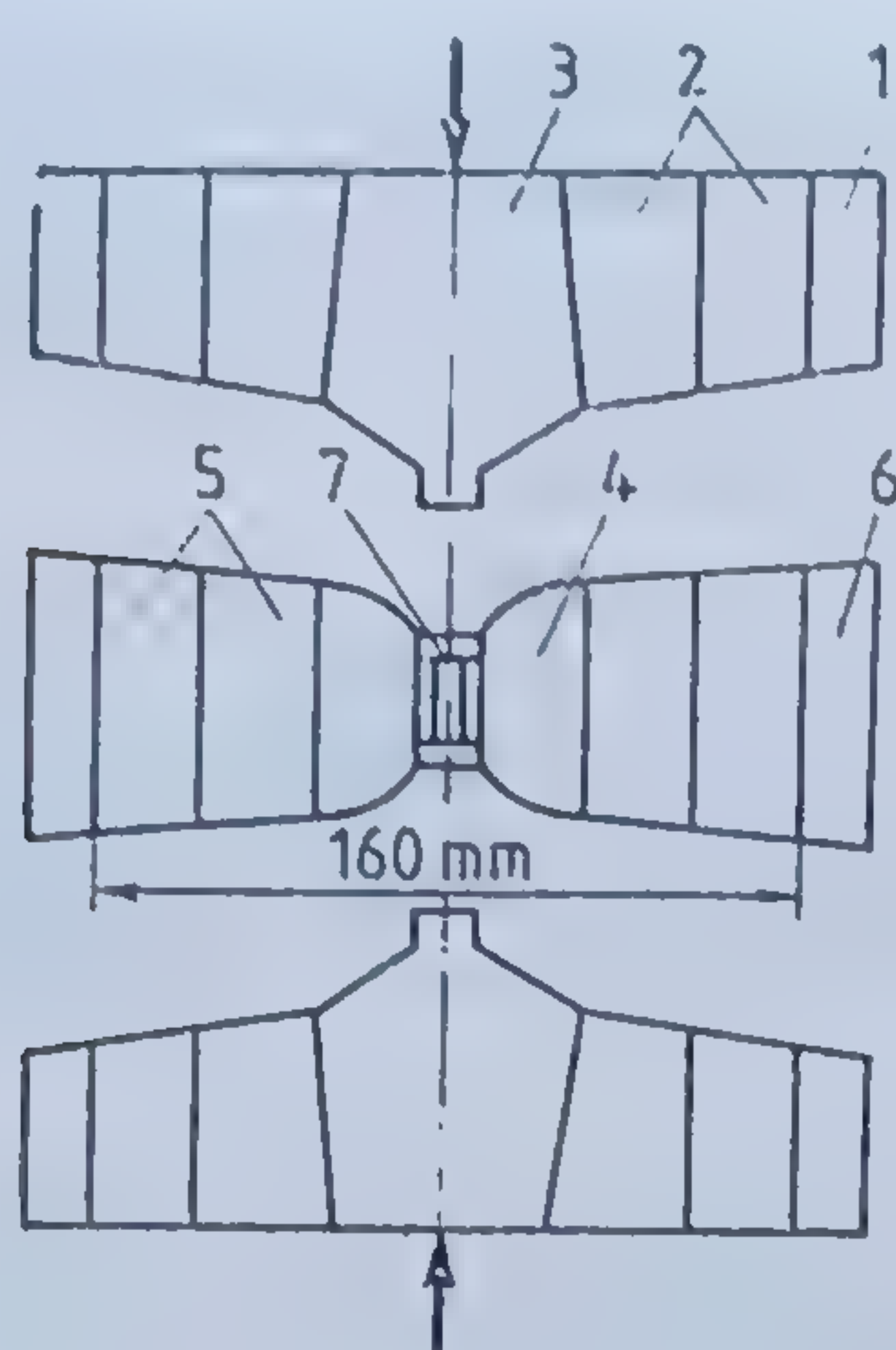


Fig. 17. Schema unui aparat de tip „belt”:
1, 6 — inele exterioare; 2 — centuri de armare; 3 — piston conic; 4 — cameră de înaltă presiune; 5 — inele de oțel; 7 — celulă de înaltă presiune.

deplasare S a pistonului, spațiul de etanșare cade cu numai $N = S \cdot \sin \alpha$, deci în porțiunea centrală proba se comprimă la o presiune mai mare decât materialul de etanșare. În fig. 17 este prezentată schema unui aparat de tip „belt”. Pistonul, 3, este confecționat din carbură de wolfram și are două conici-tăți, partea care închide camera de înaltă presiune are diametrul de 5 mm și unghiul de deschidere a conului este de 60° . Conicitatea se schimbă treptat continuându-se cu partea sprijinită de centurile de armare, 2. Înălțimea totală a porțiunii nesporjinite este de 10 mm. Sprijinirea porțiunii libere a pistonului se realizează pe trei căi: pe suportul masiv al părții conice; prin sprijinul asigurat de centurile de armare, 2, presate pe pistonul 3 și având fiecare diametrul interior mai mic cu 0,7% decât diametrul exterior al porțiunii sprijinite a pistonului și, în sfârșit, prin prezența materialului de etanșare dintre piston și cameră. Centurile de armare, 2, sînt confecționate din oțeluri de calitate de tip (Ni—Cr—Mo), cu limita de elasticitate ~ 1950 kbar și duritatea de 50 HRC. Inelele exterioare, 1 și 6, au doar rol de protecție și sînt confecționate din oțel moale. Suprafața inferioară a întregii monturi face un unghi de 7° cu orizontala pentru o racordare lentă cu suprafața înclinată a pistonului, 3. Camera propriu-zisă, 4, este confecționată tot din carbură de wolfram și se sprijină pe două inele de oțel, 5. Diametrul interior în partea centrală este de 10 mm, apoi se lărgeste formînd un con cu deschiderea de 11° față de verticală, pe primii 6 mm, după care trece treptat la o racordare cu suprafața exterioară. Între aceste camere și cele 2 pistoane se introduce celulă de înaltă presiune 7, prezentată detaliat în fig. 18. Etanșarea celei se realizează cu conurile de pirofilit 1 separate cu un con de oțel, 2, cu grosimea peretelui de 0,25 mm. Încălzirea probei se face cu ajutorul unui cilindru de grafit sau metalic, parcurs de curent electric. Dacă încălzirea se face electric prin grafit se mai adaugă la exterior o manta de răcire cu apă cu o centură de cauciuc. La aparatele de acest tip, partea care se uzează cel mai repede este camera centrală 4, pe care se constată fisuri radiale; uzura apare însă mai tîrziu la acest aparat decât la alte aparate utilizate la 100 kbar. Cu aparatele de tip „belt” s-au obținut presiuni de pînă la 200 kbar, la temperaturi ale probei cuprinse între 2000 și 4000°C .

Varianța „girdle”

Varianța „girdle” a aparatelor tip centură are avantajul că nu necesită o prelucrare atît de complicată și îngrijită a detaliilor constructive ca varianța „belt”. În fig. 19 este prezen-

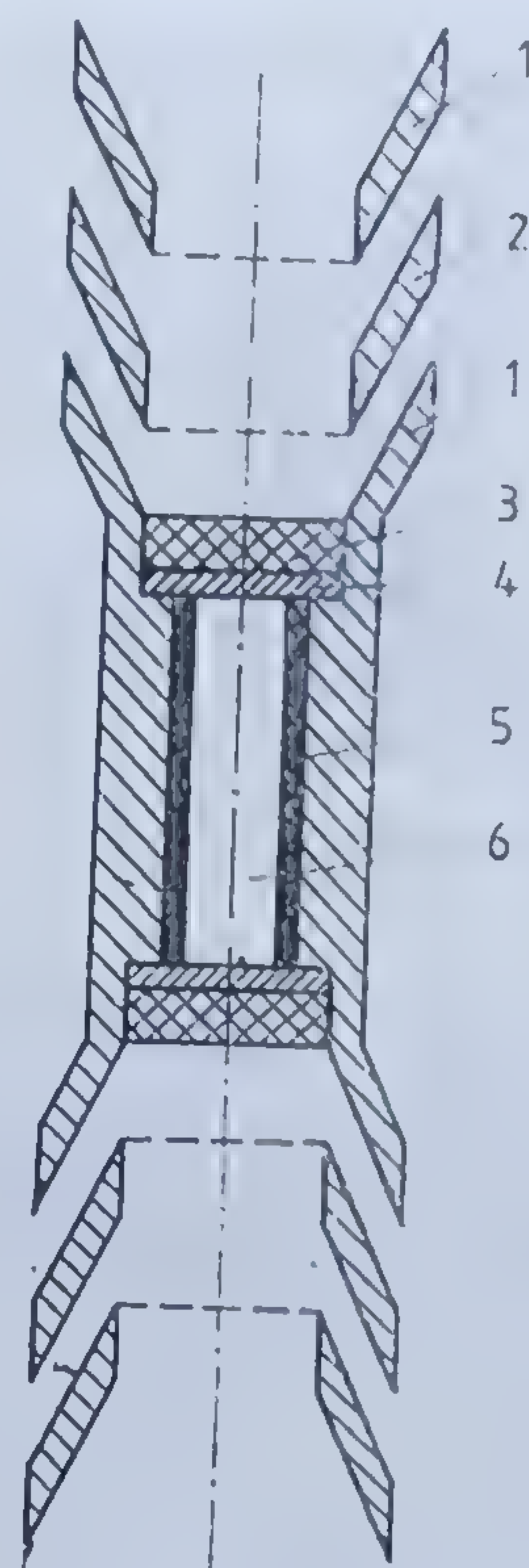


Fig. 18. Celulă de înaltă presiune pentru aparat centură, varianța „belt”.

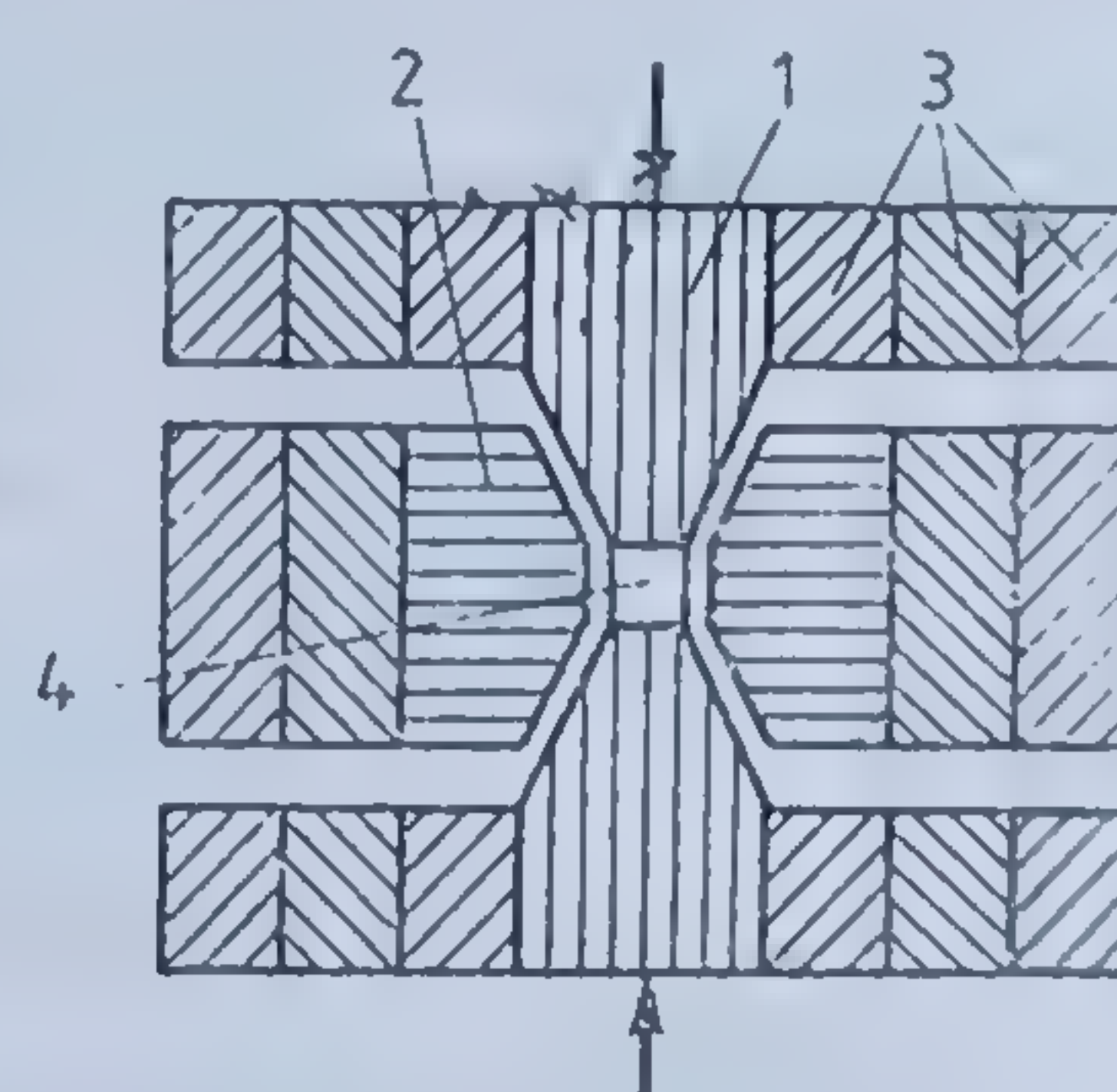


Fig. 19. Schema aparatului de tip „girdle”
1 — pistoane din carbură de wolfram; 2 — camere de presiune; 3 — centuri de armare; 4 — spațiu de lucru.

tat schematic un aparat în varianța „girdle”, la care se observă lipsa curbilor de racordare, ceea ce simplifică mult realizarea construcției. Camera de presiune are o parte cilindrică pe $1/3$ din lungimea totală, care se termină cu trunchiuri de con la capete. Pistoanele au construcție similară cu camera, realizîndu-se astfel și susținerea părții libere a pistonului. Centurile de susținere sînt montate și lucrează atît pentru cameră, cît și pentru piston la fel ca în cazul varianței „belt”. Comprimarea probei se realizează printr-o micșorare a volumului camerei prin deplasarea pistonului, mai mare decât creșterea de volum. În fig. 20 este prezentată schematic realizarea comprimării în varianța „girdle”.

Dacă volumul inițial al camerei de înaltă presiune este:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (19)$$



Fig. 20. Realizarea comprimării în aparatele tip centură, varianta „girdle”.

volumul ei sub presiune va fi dat de relația :

$$V_1 = \pi r_1^2 \cdot h_1 \quad (10a)$$

unde:

$$r_1 = r + \Delta r \quad (10b)$$

$$h_1 = h - 2\Delta h \quad (10c)$$

Calculând valoarea V_1 prin neglijarea termenilor $(\Delta r)^2$ și $2r \cdot \Delta r \cdot \Delta h$, în raport cu ceilalți termeni, se obține:

$$V_1 = V + 2\pi r(h \cdot \Delta r - r \cdot \Delta h) \quad (20)$$

Pentru realizarea comprimării este necesară condiția $V_1 < V$, de aceea rezultă:

$$2\pi r(h \cdot \Delta r - r \cdot \Delta h) < \phi \quad (21)$$

cu

$$\tan \phi = \frac{\Delta r}{\Delta h} \quad (21a)$$

Inecuația (21) poate fi exprimată de relațiile:

$$\frac{h}{\Delta h} \frac{\Delta r}{\Delta h} < r \quad (22a)$$

sau

$$r > h \cdot \tan \phi \quad (22b)$$

Inegalitatea (22b) reprezintă condiția absolut necesară pentru realizarea comprimării probei de studiat.

Un aparat „girdle” care permite obținerea presiunii de 100 kbar trebuie să aibă $r = 6$ mm, $\phi = 35^\circ$ și $h = 6-8$ mm. Cu cât h este mai mic, cu atât aparatul este mai eficient, producând o presiune mai mare la o deplasare mai mică a pistonului.

Sinteza la scară industrială a d.

Sinteza d. necesită presiuni de până la 100 kbar și temperaturi de 2000°C. Utilizarea unor metale catalizatori potriviți poate favoriza coborîrea presiunii și temperaturii la 50-60 kbar și, respectiv, 1300...1450°C. Dacă însă se folosesc nu metalele individuale, ci aliaje ale lor, ca de exemplu aliajul Ni-Fe, presiunea minimă necesară coboară la 40 kbar, iar temperatura la 1300°C. Cele mai recente cercetări au drept scop găsirea unor aliaje ale metalelor din grupa a VIII-a secundară (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) cu metale ca staniu, cupru sau semimetale ca germaniu și siliciu, care să coboare temperatura și presiunea până la 25-30 kbar și, respectiv, până la 1100°C. Totuși temperatura nu poate fi redusă prea mult deoarece are loc o scădere prea mare a mobilității atomilor de carbon, ceea ce ar duce la durate prea mari de creștere a cristalelor.

Sinteza industrială a d. se realizează în celule de înaltă presiune, introduse în aparate tip centură, acestea fiind la rândul lor introduse în prese de 500 t. În fig. 21 și fig. 22 sunt

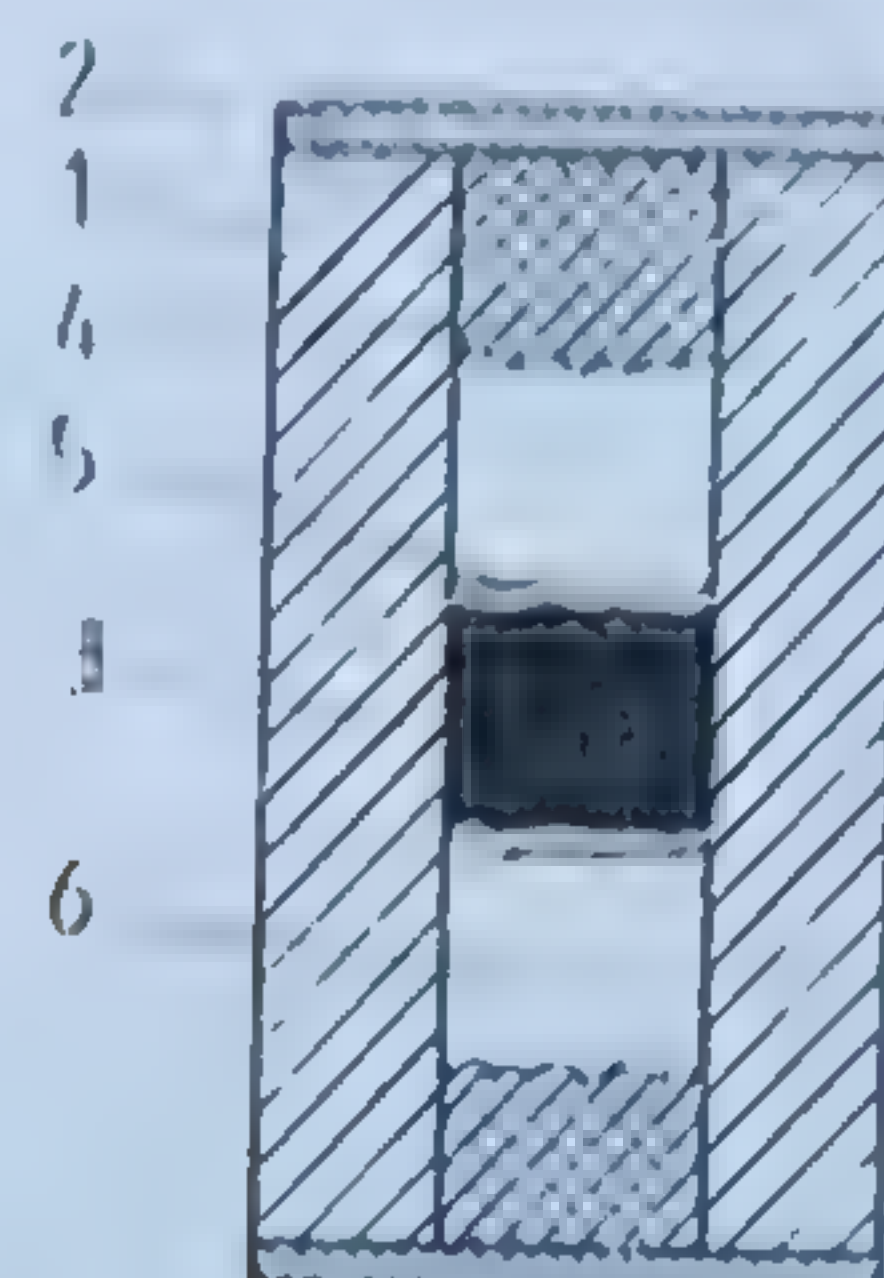


Fig. 21. Celulă de înaltă presiune pentru sinteza diamantului:

1 - cilindru din material refractar; 2 - discuri din metal cu punct de fuziune ridicat; 3 - strat de grafit; 4 - straturi de metal; 5 - strat de metal (0,1 mm); 6 - diamant.



Fig. 22. Celulă de înaltă presiune pentru sinteza diamanților în gradient de temperatură:

1 - cilindru de încălzire; 2 - sursă de carbon; 3 - catalizator metalic topit.

prezentate două modele de celule de înaltă presiune, prima utilizată pentru sinteza d. de cea 1 mm, cea de-a doua pentru d. de 3-5 mm. În cilindrul refractar se introduce grafitul și metalul sau aliajul catalizator. Cilindrul se închide cu cele două discuri de metal cu punct de topire foarte ridicat. Se realizează în celulă o presiune de 50-60 kbar, iar cilindrul se încălzește electric până la topirea metalului și apoi dizolvarea grafitului în metalul topit, fără a crește prea mult temperatura, astfel încât d. să fie faza termodinamic stabilă. În această situație se formează un strat metalic subțire prin intermediul căruia are loc cristallizarea d. în vecinătatea grafitului. Menținând presiunea și temperatura la valori corespunzătoare, în câteva minute întreaga masă de grafit se transformă în d. După răcire și decompresie, conținutul cilindrilor se spală cu un acid mineral îndepărtându-se resturile de metal și eventual de grafit. Apoi se spală cu apă, se usucă și se sortează cristalele de d. după formă și mărime, pentru a fi utilizate ca abraziv industrial. Pentru obținerea unor cristale de câțiva milimetri mărime sunt necesare condiții speciale de temperatură și, mai ales, de presiune, deoarece procesul trebuie să fie mai lent și în acest timp au loc modificări locale de presiune datorită fenomenului de recrystalizare. Dacă se urmărește o viteză de creștere mai mare, prin mărirea diferenței de energie liberă dintre grafit și d., se obțin cristale mici, deci diferența de energie liberă trebuie să fie cât mai mică posibil. Acest lucru se obține printr-o diferență de solubilitate realizată prin menținerea unei diferențe de

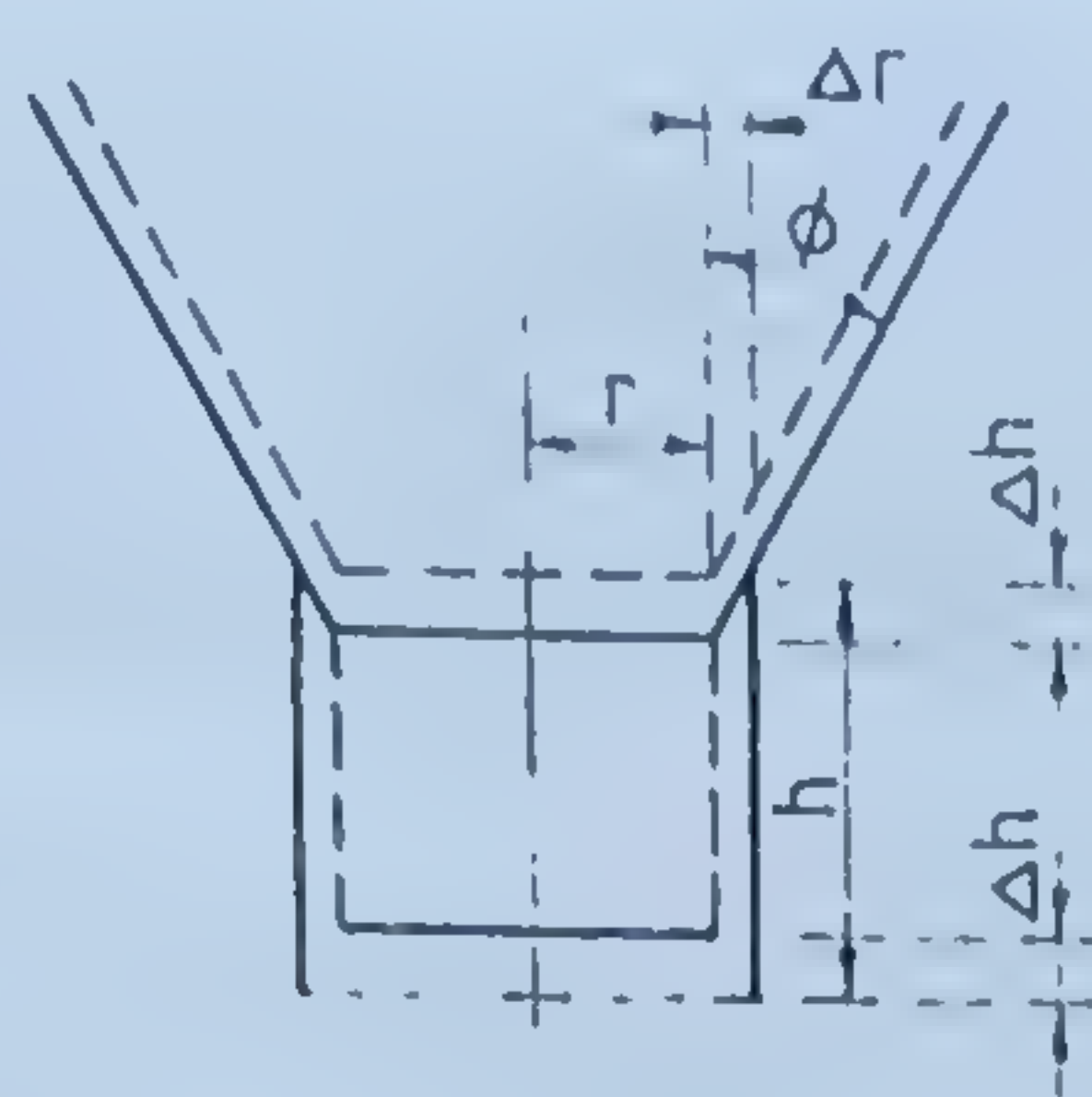


Fig. 20. Realizarea comprimării în aparatele tip centură, varianta „girdle”.

volumul ei sub presiune va fi dat de relația :

$$V_1 = \pi r_1^2 \cdot h_1 \quad (19a)$$

unde:

$$r_1 = r + \Delta r \quad (19b)$$

$$h_1 = h - 2\Delta h \quad (19c)$$

Calculând valoarea V_1 prin neglijarea termenilor $(\Delta r)^2$ și $2r \cdot \Delta r \cdot \Delta h$, în raport cu ceilalți termeni, se obține:

$$V_1 = V + 2\pi r(h \cdot \Delta r - r \cdot \Delta h) \quad (20)$$

Pentru realizarea comprimării este necesară condiția $V_1 < V$, de aceea rezultă:

$$2\pi r(h \cdot \Delta r - r \cdot \Delta h) < \phi \quad (21)$$

cu

$$\tan \phi = \frac{\Delta r}{\Delta h} \quad (21a)$$

Inecuația (21) poate fi exprimată de relațiile:

$$h \frac{\Delta r}{\Delta h} < r \quad (22a)$$

sau

$$r > h \cdot \tan \phi \quad (22b)$$

Inegalitatea (22b) reprezintă condiția absolut necesară pentru realizarea comprimării probei de studiat. Un aparat „girdle” care permite obținerea presiunii de 100 kbar trebuie să aibă $r = 6$ mm, $\phi = 35^\circ$ și $h = 6-8$ mm. Cu cât h este mai mic, cu atât aparatul este mai eficient, producând o presiune mai mare la o deplasare mai mică a pistonului.

Sinteza la seară industrială a d.

Sinteza d. necesită presiuni de până la 100 kbar și temperaturi de 2000°C. Utilizarea unor metale catalizatori potriviți poate favoriza coborîrea presiunii și temperaturii la 50-60 kbar și, respectiv, 1360...1450°C. Dacă însă se folosesc nu metalele individuale, ci aliaje ale lor, ca de exemplu aliajul Ni-Fe, presiunea minimă necesară coboară la 40 kbar, iar temperatura la 1300°C. Cele mai recente cercetări au drept scop găsirea unor aliaje ale metalelor din grupa a VIII-a secundară (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) cu metale ca staniu, cupru sau semimetale ca germaniu și siliciu, care să coboare temperatura și presiunea până la 25-30 kbar și, respectiv, până la 1100°C. Totuși temperatura nu poate fi redusă prea mult deoarece are loc o scădere prea mare a mobilității atomilor de carbon, ceea ce ar duce la durate prea mari de creștere a cristalelor.

Sinteza industrială a d. se realizează în celule de înaltă presiune, introduse în aparate tip centură, acestea fiind la rândul lor introduse în prese de 500 tf. În fig. 21 și fig. 22 sînt

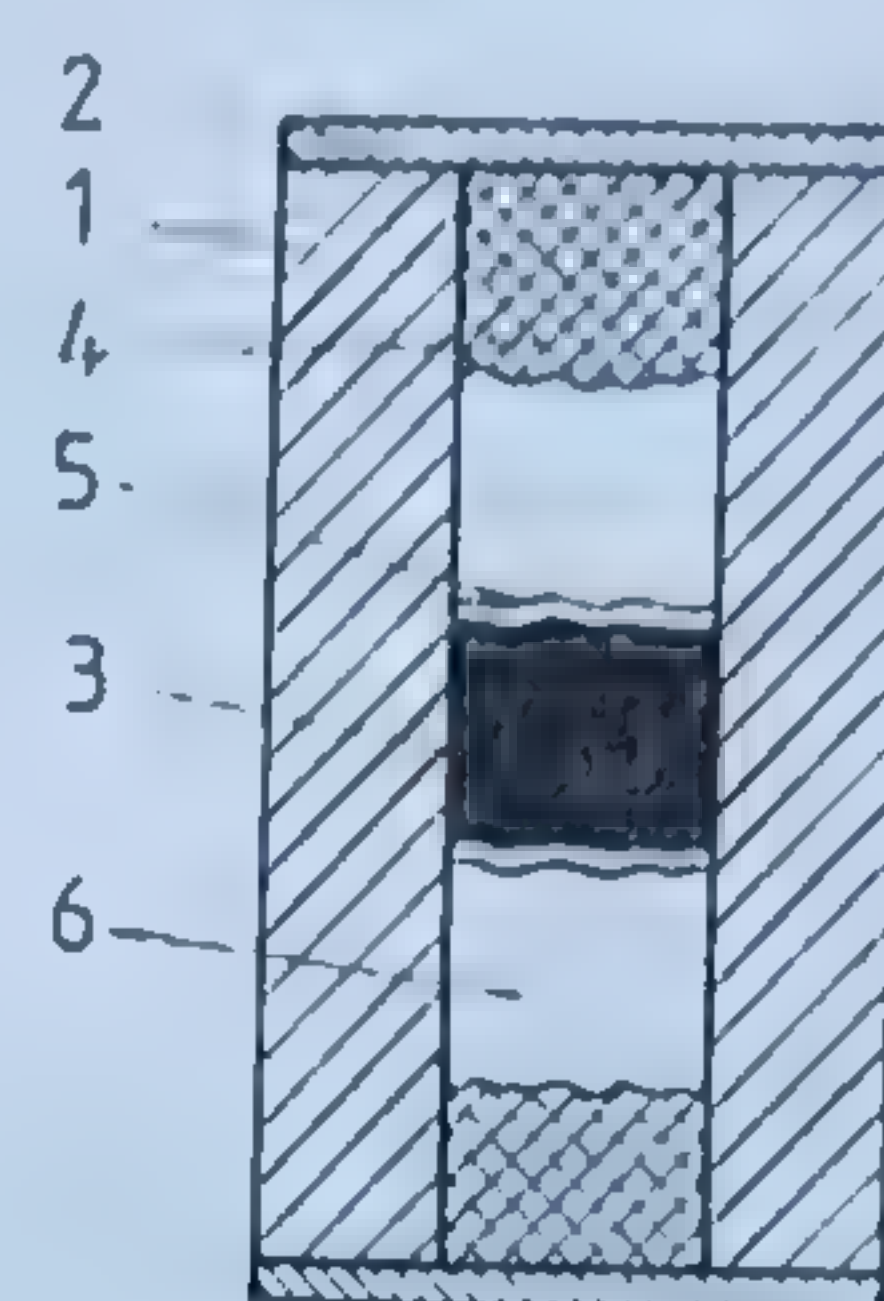


Fig. 21. Celulă de înaltă presiune pentru sinteza diamantului:

1 — cilindru din material refractar; 2 — discuri din metal cu punct de fuziune ridicat; 3 — strat de grafit; 4 — straturi de metal; 5 — strat de metal (0,1 mm); 6 — diamant.

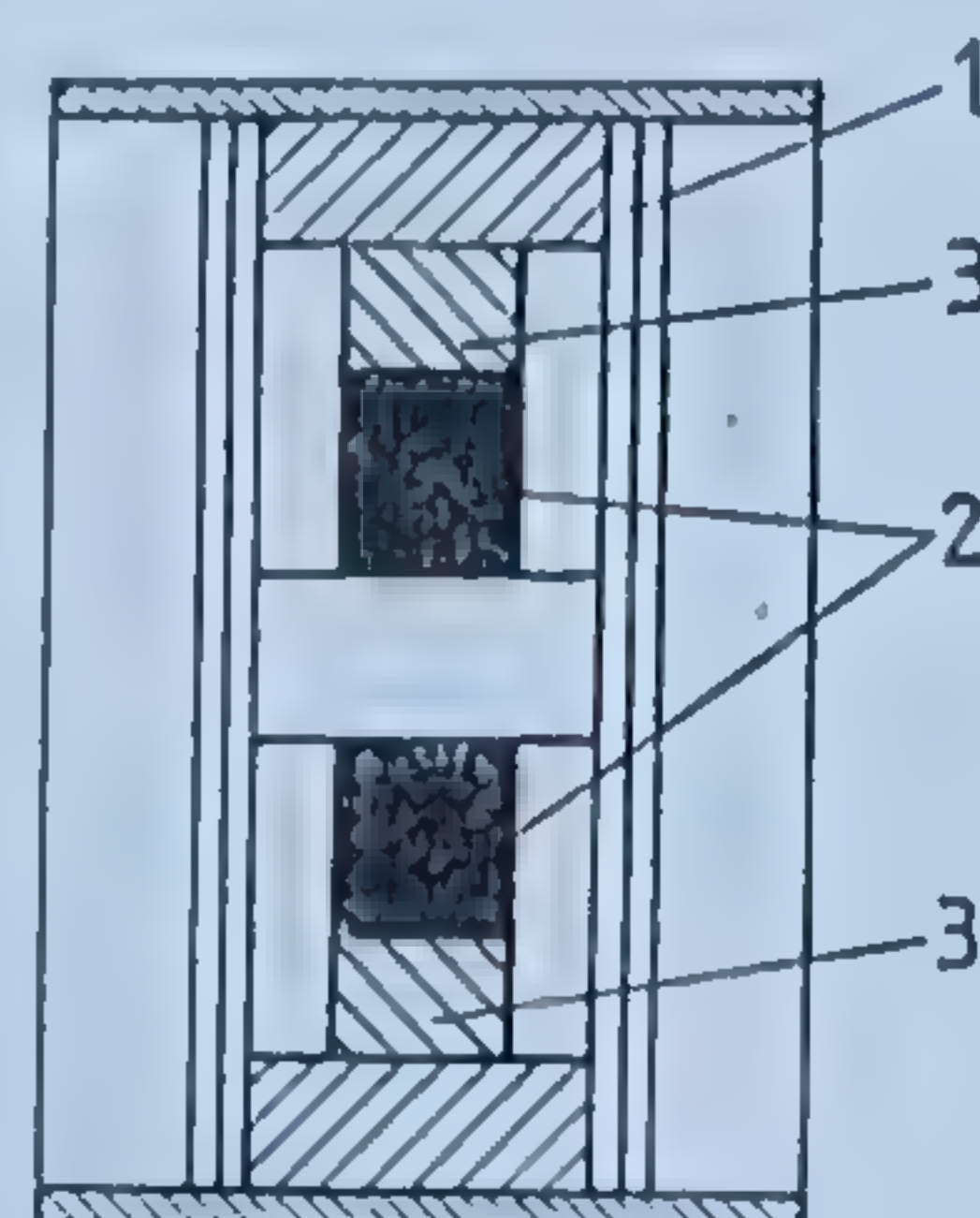


Fig. 22. Celulă de înaltă presiune pentru sinteza diamantelor în gradient de temperatură:

1 — cilindru de încălzire; 2 — sursă de carbon; 3 — catalizator metalic topit.

prezentate două modele de celule de înaltă presiune, prima utilizată pentru sinteza d. de cca 1 mm, cea de-a doua pentru d. de 3-5 mm. În cilindrul refractar se introduce grafitul și metalul sau aliajul catalizator. Cilindrul se închide cu cele două discuri de metal cu punct de topire foarte ridicat. Se realizează în celulă o presiune de 50-60 kbar, iar cilindrul se încălzește electric pînă la topirea metalului și apoi dizolvarea grafitului în metalul topit, fără a crește prea mult temperatura, astfel încît d. să fie faza termodinamic stabilă. În această situație se formează un strat metalic subțire prin intermediul căruia are loc cristallizarea d. în vecinătatea grafitului. Menținînd presiunea și temperatura la valori corespunzătoare, în câteva minute întreaga masă de grafit se transformă în d. După răcire și decompresie, conținutul cilindrului se spală cu un acid mineral îndepărtîndu-se resturile de metal și eventual de grafit. Apoi se spală cu apă, se usucă și se sortează cristalele de d. după formă și mărime, pentru a fi utilizate ca abraziv industrial. Pentru obținerea unor cristale de câțiva milimetri mărime sînt necesare condiții speciale de temperatură și, mai ales, de presiune, deoarece procesul trebuie să fie mai lent și în acest timp au loc modificări locale de presiune datorită fenomenului de recristallizare. Dacă se urmărește o viteză de creștere mai mare, prin mărirea diferenței de energie liberă dintre grafit și d., se obțin cristale mici, deci diferența de energie liberă trebuie să fie cât mai mică posibil. Acest lucru se obține printr-o diferență de solubilitate realizată prin menținerea unei diferențe de

temperatură între sursa de carbon (grafit) și catalizatorul metalic topit în care există cristale foarte mici de d. ca germeni de cristalizare. Pentru aceasta a fost concepută o celulă de presiune numită „cu gradient de temperatură” constant. Căldura se transmite de la cilindru celulei, astfel încât sursa de carbon se află la circa 1450°C, iar catalizatorul topit la aproximativ 1420°C, în celulă menținându-se o presiune de 55–60 kbar. Pentru obținerea, în aceste condiții, a unui cristal de 5 mm, de un carat, sînt necesare 7 zile, ceea ce pentru producția industrială nu este economic, motiv pentru care cristalele industriale de d. nu depășesc cel mai adesea 1–2 mm.

Caracterizarea cristalelor de d. sintetice

Datorită pe de o parte calității foarte variate a cristalelor sintetice de d. și pe de altă parte utilizării lor în domenii foarte diferite, s-a pus problema sortării d. și a găsirii unor indici sau mărimi de apreciere a calității acestora la îndemna industriei, adică a unor indici rapid de determinat

și care să aibă un caracter statistic pentru a se evita caracterizarea fiecărui cristal în parte (aceasta datorită numărului foarte mare de cristale și dimensiunilor foarte mici ale unora dintre ele). Principali indici calitativi de apreciere a d. sintetice sînt: dimensiunea, forma, rezistența mecanică la șoc (apreciată prin indicii de tenacitate), stabilitatea termică (apreciată prin variația indicelui de friabilitate), conținutul de impurități și prelucrabilitatea.

1) Dimensiunea d. se definește prin sitare cu ajutorul sitelor electroformate de precizie, pentru dimensiuni mai mari de 40 μm și prin măsurarea prin metode optice a diametrului unui număr de peste 35 cristale, urmată de calcularea diametrului mediu prin metoda abaterilor medii patratice, în cazul dimensiunilor mai mici de 40 μm. Pentru d. de peste 40 μm dimensiunea este corelată cu refuzul și trecutul prin anumite site, acestea fiind standardizate de 2 standarde utilizate de majoritatea producătorilor și utilizatorilor. În tabelul 2 este prezentat standardul FEPA, iar în tabelul 3

Tabelul 2

Standardul F.E.P.A. pentru dimensiunile cristalelor de diamant sintetice

S.U.A. mesh	F.E.P.A.	Deschiderea ochiurilor sitelor	Masa cristalelor de sitare g	Site prin care trec 99,9% din diamante		Maxim particule mari admise			Site		Minim reținut	Maxim trecut	Maxim 2% trecu prin sită de	
						%	Rămăne pe sită							
				mesh	μm	%	mesh	μm	mesh	μm	%	%	mesh	μm
8/10	D1181	1180/1000	80—120	6		8	8		10		90	8	14	
10/12			80—120	7		8	10		12		90	8	16	
12/14			80—120	8		8	12		14		90	8	18	
14/16			80—120	10		8	14		16		90	8	20	
16/18			80—120	12	1700	8	16	1180	18	1000	90	8	25	710
18/20			80—120	14	1400	8	18	1000	20	850	90	8	30	600
20/30			80—120	16	1180	8	20	850	30	600	90	8	40	425
30/40			80—120	20	850	8	30	600	40	425	90	8	50	300

Tabelul 3

Standardul ANSI B74, 16–1971 pentru dimensiunile cristalelor de diamant sintetice

S.U.A. mesh	Correspondent F.E.P.A.	Deschiderea ochiurilor	Masa pentru sitare g		Site prin care trec maxim 99,9 % diamante		Maxim particule mari admiso		Sita	Se re- ține minim	Trecu maxim	Maxim 2 % trecu prin sită
							%	Rămă- ne pe sită				
			Site de 8"	Site de 3"	mesh	μm			μm	μm	%	%
40/50	D427	425/300	80—120	0,6—14,5	30	455	8	455	302	90	8	213
50/60	D301	300/250	80—120	0,6—14,5	—	384	8	322	255	90	8	181
60/80	D252	250/180	80—120	0,6—14,5	—	271	8	271	181	90	8	127
80/100	D181	180/150	40—60	4,8—7,1	—	227	10	197	151	87	10	107
100/120	D151	150/125	40—60	4,8—7,2	—	197	10	168	127	87	10	90
120/140	D126	125/100	40—60	4,8—7,1	—	165	10	139	107	87	10	75
140/170	D107	106/90	40—60	4,8—7,2	—	139	11	116	90	85	11	63
170/200	D91	90/75	40—60	4,8—7,2	—	110	11	97	75	85	11	57
200/230	D76	75/63	20—30	2,4—3,0	—	97	11	85	65	85	11	49
230/270	D64	63/53	20—30	2,4—3,0	—	85	11	75	57	85	11	41
270/325	D54	53/45	20—30	2,4—3,0	—	75	15	65	49	80	15	—
325/400	D46	45/38	20—30	2,4—3,0	—	65	15	57	41	80	15	—

standardul ANSI B74, 16-1971, între aceste standarde existind doar o echivalență aproximativă.

2) Forma cristalelor este apreciată global prin corelare cu densitatea volumetrică, știindu-se că cu cât cristalele au o formă mai regulată, cu atât densitatea volumetrică a acestora va fi mai mare. Aceasta se determină cântărind masa m a cristalelor care, prin cădere liberă, ocupă un volum V deci:

$$D_V = \frac{m}{V} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

3) Conținutul de impurități se determină prin spectroscopie de absorbție atomică sau, dacă impuritățile sînt feromagnetice, prin metode magnetice. Se precizează natura impurităților și conținutul procentual.

4) Rezistența mecanică la șoc depinde de nivelul de defecte, nivelul de impurități și dimensiune. Se apreciază prin indicii de friabilitate, care se determină prin supunerea la șoc mecanic într-o moară cu bile, în condiții standardizate, a unei anumite cantități de cristale. În urma măcinării se determină masa cristalelor sparte, prin sitare. Indicele de friabilitate se exprimă în procente și se calculează cu formula:

$$I.F. = \frac{m_s}{m_0} \cdot 100 \quad (\%)$$

unde: m_s reprezintă masa cristalelor sparte (g), iar m_0 — masa cristalelor introduse în moară (g).

Se mai folosește și indicele de tenacitate care este inversul indicelui de friabilitate; se calculează cu formula:

$$I.T. = 100 - I.F. \quad (\%)$$

Indicele de friabilitate este cu atât mai mare cu cât forma cristalelor este mai neregulată, nivelul de defecte este mai ridicat și dimensiunea mai mare.

5) Stabilitatea termică se apreciază prin creșterea indicelui de friabilitate în urma încălzirii în atmosferă inertă sau reducătoare, la temperaturi cuprinse între 1000 și 1300°C. Se calculează cu relația:

$$I.F.T. = \frac{I.F.(T)}{I.F.(20)} \cdot 100$$

unde: $I.F.(T)$ reprezintă indicele de friabilitate determinat după încălzirea la temperatura T , iar $I.F.(20)$ — indicele de friabilitate determinat pe cristale la temperatura de 20°C. Stabilitatea termică depinde, în principal de conținutul de impurități metalice, fiind cu atât mai mică, cu cât nivelul de impurități este mai mare.

6) Prelucrabilitatea sau eficiența în prelucrare a d. sintetice se determină prin testare pe scule pentru aplicații specifice, în funcție de sortimentul de d., apreciindu-se performanțele în utilizare prin energia specifică consumată, calitatea suprafeței obținute, indice de prelucrabilitate etc. Indicele de prelucrabilitate reprezintă cantitatea de material îndepărtat de pe suprafața prelucrată, exprimată în cm^3 , cu 1 cm^3 de strat activ de d. uzat. Pentru obținerea unui indice de prelucrabilitate cât mai mare este deosebit de important liantul utilizat la fixarea d. pe scula prelucrătoare, precum și alegerea sa corectă relativ la proprietățile mecanice ale materialului supus prelucrării. O regulă de bază este aceea ca liantul și d. să se uzeze în aceeași proporție, deoarece dacă liantul se uzează prea repede cristalele de d. vor fi expulzate înainte ca ele să-și fi epuizat capacitatea de prelucrare, iar dacă se uzează prea lent sau d. sînt prea friabile, cristalele

existente la suprafață se sparg și cad de pe liant, iar cele rămase mai înăuntru nu pot pătrunde în materialul supus prelucrării. Dacă liantul este prea „moale” față de materialul de prelucrat, el este dezagregat de acesta, iar cristalele de d. cad de pe suprafața sculei fără să-și fi epuizat capacitatea de prelucrare.

Ținînd cont de acești indici calitativi, cristalele de d. sintetic se împart în trei familii, astfel: friabil, mediu și tenace, fiecare familie avînd mai multe clase dimensionale. Împărțirea în familii se face, în special, după indicii de friabilitate, dar acesta se corelează cu un anumit grad de defecte de structură și de valori specifice ale celorlalți indici calitativi.

Performanțe în utilizare

— Cristalele de d. sintetic din familia „Friabil” (F) sînt utilizate cu bune rezultate la confecționarea discurilor abrazive cu liant rezinoid, pentru prelucrarea prin rectificare a materialelor dure, ca: carbura de wolfram, combinații de tip carbură—oțel, materiale neferoase. Aceste cristale fiind foarte friabile posedă proprietatea de autoasecure, deoarece în timpul lucrului sub acțiunea tensiunilor datorate tocirii muchiilor tăietoare din cristal se desprind microfragmente, apărînd astfel noi muchii tăietoare. Aceste cristale au forma cea mai neregulată și de aceea au suprafața de contact cu liantul foarte mare, ceea ce face ca ele să nu se desprindă practic de acesta pînă la epuizarea lor completă. Din aceste motive sculele cu cristale de d. din familia „F” dau valorile cele mai mari pentru factorul randament.

— Cristalele din familia „Mediu” (M), avînd o formă relativ regulată și valori medii pentru indicii de tenacitate, precum și o suprafață de contact cu liantul relativ ridicată, lucrează eficient în operațiile de tăiere și rectificare a materialelor dure și abrazive, cum ar fi carbura de wolfram, ceramice dure, ferite, titanaiți, carbură de siliciu topită și sinterizată, precum și la șlefuirea sticlei. Liantul utilizat curent pentru acest tip de cristale este metalic, iar sculele de prelucrare pot fi: discuri, role, tije etc. Și în acest caz există posibilitatea de autoasecure, cu condiția ca liantul să rețină cât mai ferm cristalele de d., deoarece în acest caz tensiunile necesare pentru ruperea unor fragmente de cristal sînt ceva mai mari decît la familia „F”.

— Cristalele din familia „Tenace” (T) au rezistență mecanică ridicată, indicii de tenacitate cel mai mare, nivel de defecte foarte redus. De aceea ele sînt ideale pentru confecționarea unor discuri, lame de ferăstrău, carotiere folosite în tăierea, găurirea, șlefuirea materialelor tenace și abrazive, ca: beton armat și precomprimat, materiale refractare dure, toate tipurile de roci naturale. Cristalele se fixează pe sculă cu un liant metalic de temperatură înaltă, care trebuie să asigure ancorarea cât mai bună a acestora.

DIAMETRU, în matematică, definește dimensiunea cercului sau sferei și este un segment care unește două puncte de pe cerc sau de pe suprafața sferei trecînd prin centru. Mai general, poate fi definit ca loc geometric al mijloacelor coradelor paralele cu o direcție dată. Pentru suprafețe și corpuri de formă neregulată se utilizează d. echivalent care numeric este egal cu d. cercului sau sferei echivalente cu suprafața, respectiv volumul considerat. În ingineria chimică, d. intră în toate formulele de dimensionare a conductelor, schimbătoarelor de căldură, coloanelor de distilare și de adsorbție a vaselor de reacție. În tehnologia chimică este necesar să fie cunoscute dimensiunile particulelor materialelor care participă în procese, ale catalizatorilor, curbelor de distribuție a dimensiunilor particulelor, întrucît aceste mărimi intră în expresiile matematice utilizate în calcule. Deoarece aproape fără excepție aceste particule au formă neregulată, dimensiunile lor se definesc prin valori medii ale d. Există mai multe posibilități de definire cu d. mediu a particulelor (tabelul 1). În formulele

Tabelul 1

Definiții ale dimensiunilor medii ale particulelor

Tipul	Definiția mediei	Valoarea coeficientului pentru particula sferică echivalentă
Lungime	$\bar{d}_{LN} = \frac{\sum_i f_i d_i}{\sum_i f_i}$	
Suprafața	$\bar{d}_{AN} = \left(\frac{\sum_i f_i d_i^2}{\sum_i f_i} \right)^{\frac{1}{2}}$	$\alpha_{AN} = \left(\frac{\sum_i A_i}{\sum_i f_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \alpha_{AN} = \pi$
Volum	$\bar{d}_{VN} = \left(\frac{\sum_i f_i d_i^3}{\sum_i f_i} \right)^{\frac{1}{3}}$	$\alpha_{VN} = \left(\frac{\sum_i v_i}{\sum_i f_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \alpha_{VN} = \frac{\pi}{6}$
Volum—Suprafață	$\bar{d}_{VA} = \frac{\sum_i f_i d_i^3}{\sum_i f_i d_i^2}$	$\left(\frac{\alpha_{AN}}{\alpha_{VN}} \right) = \left(\frac{\sum_i v_i}{\sum_i A_i} \right) \frac{\alpha_{AN}}{\alpha_{VN}} = 6$

prezentate în tabelul 1, f_i este funcția de distribuție a dimensiunilor particulelor. Utilitatea acestei formule este determinată de parametrii care pot fi măsurați. În practică, estimarea dimensiunilor particulelor se poate face direct prin metode optice sau indirect din măsurări de volum, suprafață, din modificarea lățimii liniilor de difracție a radiațiilor X sau din măsurători magnetice. Microscopul optic permite măsurarea d. particulelor în domeniul 0,5–500 μm ; cu ajutorul microscopului electronic de transmisie, care oferă rezoluții de 0,2 μm , pot fi măsurate particule cu d. până la 1 μm , cu toate că și particulele mai mici pot fi „văzute” cu aceste aparate. Tehnica difracției radiațiilor X este utilizabilă pentru particule cu d. de 3–50 μm . Dimensiunile particulelor macroscopice se determină prin tehnici de sitare, care permit și stabilirea curbelor de distribuție. Pot fi utilizate, de asemenea, tehnici de sedimentare, elutriere, difuzie prin membrane și dispersia luminii.

D. molecular derivă din ipoteza simplificatoare a lui Van der Waals, conform căreia moleculele au formă sferică, și poate fi calculat pentru moleculele în stare gazoasă din constanta b din ecuația de presiune a lui Van der Waals

$$P = \frac{RT}{V - b}; \quad b = N \frac{2\pi d^3}{3}$$

în care d este d. Van der Waals al moleculelor.

D. cinetic al moleculelor, respectiv mărimea pe care o expun moleculele la trecerea lor prin capilare, poate fi determinat din măsurători directe de difuzie prin membrane cu dimensiuni cunoscute sau din studii de adsorbție pe site moleculare cu dimensiuni cunoscute ale porilor. **D. cinetic** al moleculelor depinde de mulți factori, cum sînt forma moleculelor, polaritatea lor, mediul prin care difuzează.

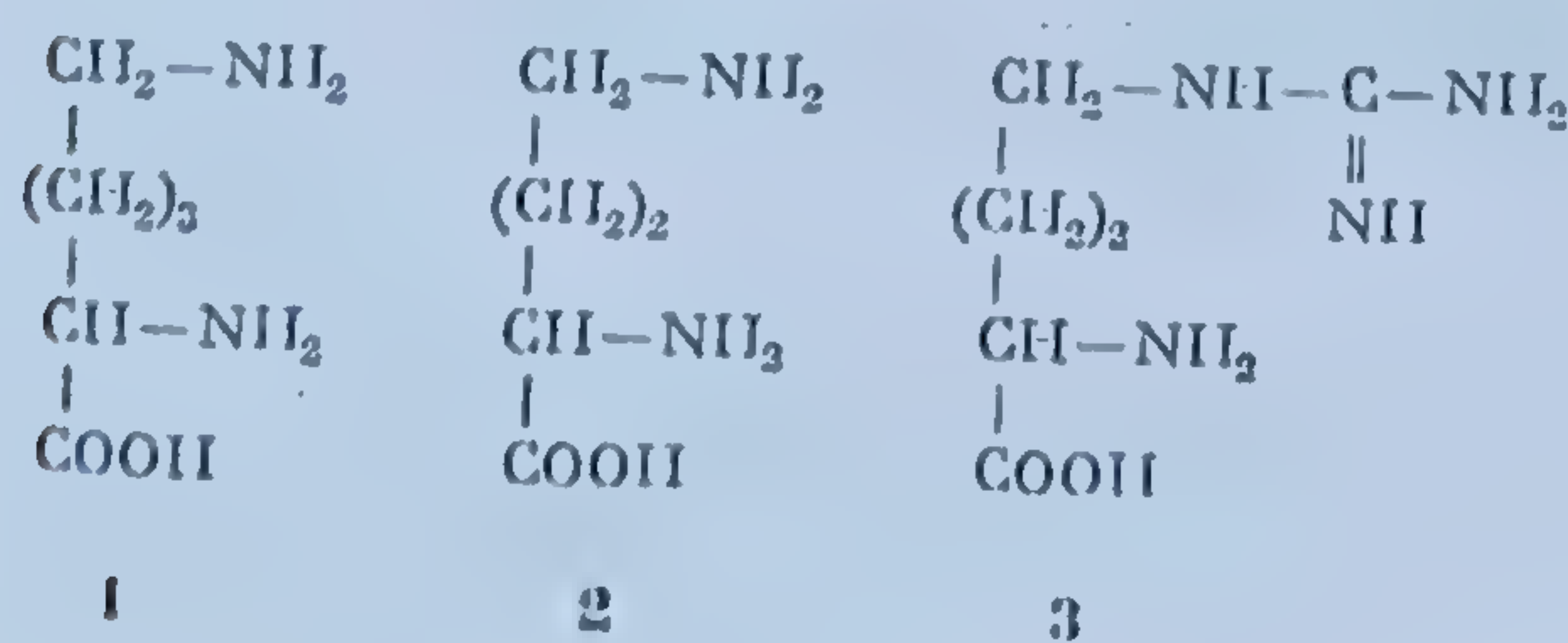
DIAMINE, substanțe ce conțin în moleculă două grupări amino; acestea pot fi primare, secundare sau terțiare. **D.** pot fi alifatic (aciclice sau ciclice) sau aromatice. Cîțiva reprezentanți ai clasei sînt prezentați în tabelul 1 (p. 61) în care au fost incluse și unele poliamine alifatic datorită înruderii lor structurale cu d. și importanței lor tehnologice.

D. alifatic inferioare sînt lichide cu miros specific, puternic amoniacal. Majoritatea sînt miscibile cu apa, în orice proporție, și se dizolvă în alcooli, cetone, benzen, eter etilic. Au caracter bazic, fiind baze mai tari decît amoniacul (etilendiamina pK_1 3,83, pK_2 6,56; propilendiamina pK_1 3,70, pK_2 5,71; dietilendiamina pK_1 3,89, pK_2 4,60; față de NH_3 pK 4,76). Metodele generale de obținere a d. sînt: reducerea dinitrililor, amonoliza diclorurilor, aminarea glicolilor și a aminoalcoolilor, degradarea Hofmann a diamidelor cu hipobromit. Reacțiile d. sînt comune celor ale monoaminelor. Astfel, cu acizii formează săruri, reacționează cu epoxizii, aldehidele, halogenurile organice, cianurile alcaline, cu fosgenul și cu oxidul de carbon. **D.** dau și reacții specifice care sînt menționate la descrierea celor mai importanți reprezentanți ai clasei împreună cu metodele specifice de fabricare și cu utilizările lor. **V.** și *Benzidina*, *Etilendiamina*, *Fenilendiamine*, *Hexametilendiamina*. Producția d. și derivaților lor, incluzînd poliaminele superioare, este în plină dezvoltare (producția mondială de etilendiamină 235 mil t în 1983) datorită multiplelor lor utilizări. Cele mai multe utilizări au etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, fenilendiaminele, tolulendiaminele și diaminodifenilmetanul. **D.** se utilizează ca întăritori pentru rășinile epoxidice sau ca intermediari în producția de poliamide, izocianati, poliuretani, fungicide, agenți de complexare, agenți activi de suprafață, inhibitori de coroziune, lubrifianți, aditivi pentru uleiuri și combustibili, emulgatori pentru asfalt, auxiliari textili, agenți de flotație, acceleratori de vulcanizare.

Tabelul 1

Denumire	Formulă	p.t., °C	p.f., °C
<i>Diamine alifatic</i>			
1,2-Etilendiamina	$H_2N(CH_2)_2NH_2$	10,8	117
1,3-Propilendiamina	$H_2N(CH_2)_3NH_2$	-11,8	139,7
1,6-Hexametilendiamina	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	42	204
Dietilendiamina (piperazina)	$HN(CH_2CH_2)_2NH$	109,6	148
Trietilendiamina	$N(CH_2CH_2)_3N$	159,8	174
<i>Diamine aromatice</i>			
<i>o</i> -Fenilendiamina	$C_6H_4(NH_2)_2$	103	256 (subl.)
<i>m</i> -Fenilendiamina	$C_6H_4(NH_2)_2$	64	287
<i>p</i> -Fenilendiamina	$C_6H_4(NH_2)_2$	142	267
2,4-Toluilendiamina	$C_6H_3CH_3(NH_2)_2$	99	292
2,6-Toluilendiamina	$C_6H_3CH_3(NH_2)_2$	104	255
4,4'-Diaminodifenilmetan	$CH_2(C_6H_4NH_2)_2$	73	—
1,5-Diaminonaftalina	$C_{10}H_6(NH_2)_2$	189,5	—
<i>Poliamine alifatic</i>			
Dietilentriamina	$H_2N(CH_2CH_2NH)_2H$	-39	207
Trietilentetramina	$H_2N(CH_2CH_2NH)_3H$	-35	277
Tetraetilenpentamina	$H_2N(CH_2CH_2NH)_4H$	—	340

DIAMINOACIZI, compuși din clasa aminoacizilor, avînd două grupe amino în moleculă. Funcție de radicalul hidrocarbonat, d. pot fi alifatici sau aromatici. Metodele de obținere a d. sînt cele general cunoscute în sinteza aminoacizilor (v. *Aminoacizi*). Proprietățile fizico-chimice ale d. sînt în linii mari comune cu cele ale aminoacizilor. Deosebiri apar datorită prezenței în moleculă a celui de a doua grupe amino (depărtată de grupa carboxil), grupă ce conferă un caracter bazic acestor compuși. Existența a trei grupe polare în moleculă determină creșterea solubilității în apă a acestora în raport cu acizii și aminoacizii cu același schelet hidrocarbonat. D. sînt amfoteri trivalenți, valoarea punctului izoelectric se situează în domeniul bazic. Reacțiile și metodele de dozare ale d. sînt cele general cunoscute pentru aminoacizi. Dintre d. care intră în compoziția proteinelor, lisina (acid α, ω -diaminocapronic, 1) a fost descoperită în 1889 de Dreesel în produsele de la hidroliza caseinei. Structura lisinei a fost elucidată prin metode analitice și sintetice de E. Fischer în 1902. Alt d., ornitina (acid α, δ -diaminovalearianic, 2) intră în compoziția proteinelor sub forma unui derivat al guanidinei, arginina (acid δ -guanidino- α -aminovalearianic, 3); la hidroliza bazică a proteinelor se obține ornitină.

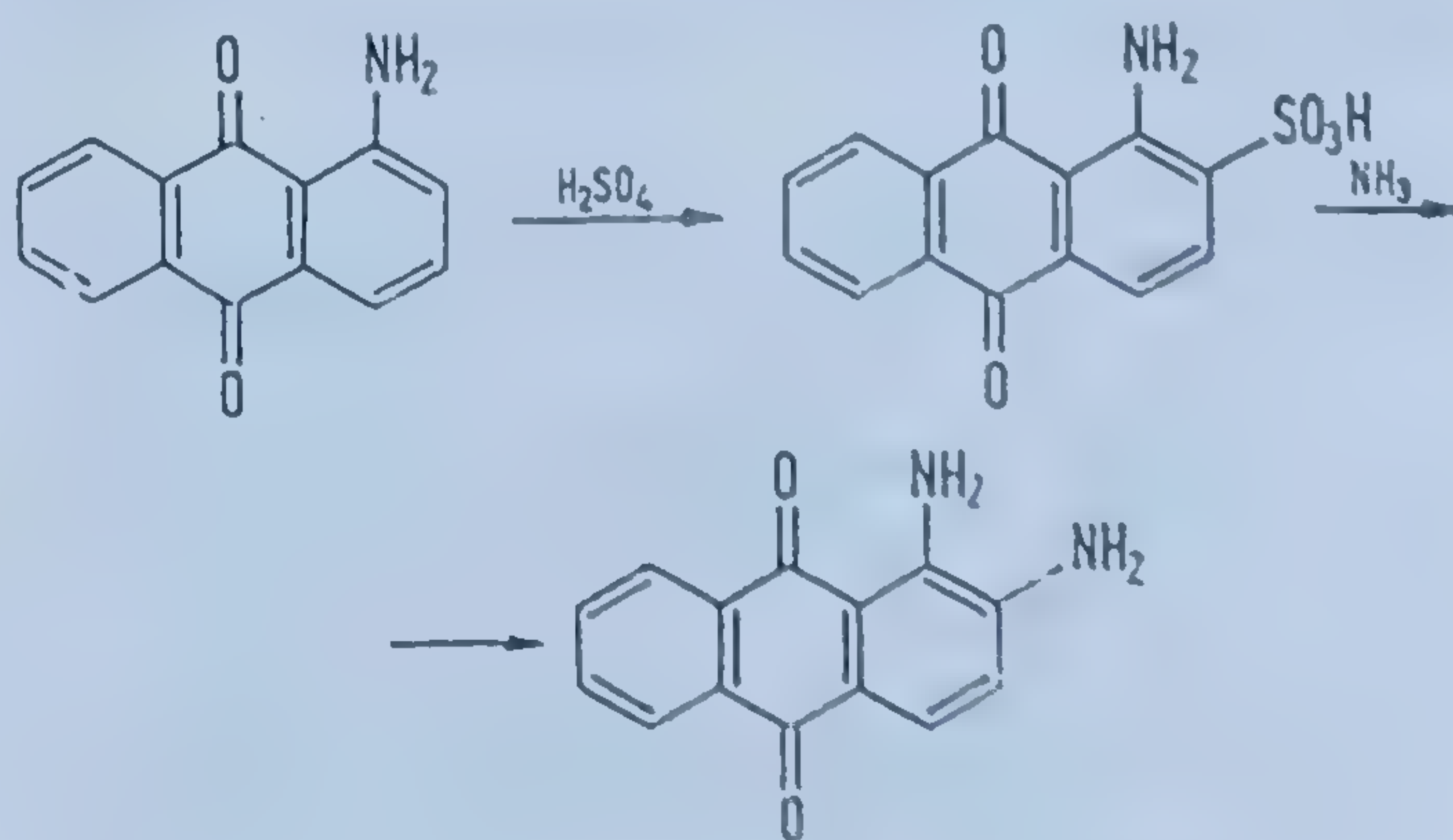


D. aromatici se obțin, în general, prin reducerea dinitroderivaților. Mai cunoscuți sînt acizii: 2,4-diaminobenzole (p.t. 140°C), 2,3-diaminobenzole (p.t. 190°C, desc.) și 3,4-diaminobenzole (p.t. 210°C, desc.). Ultimii doi se utilizează în

sinteze de compuși heterociclici. Dînd reacții specifice aminelor aromatice (diazotare, cuplare), aceste d. constituie materii prime pentru producerea coloranților.

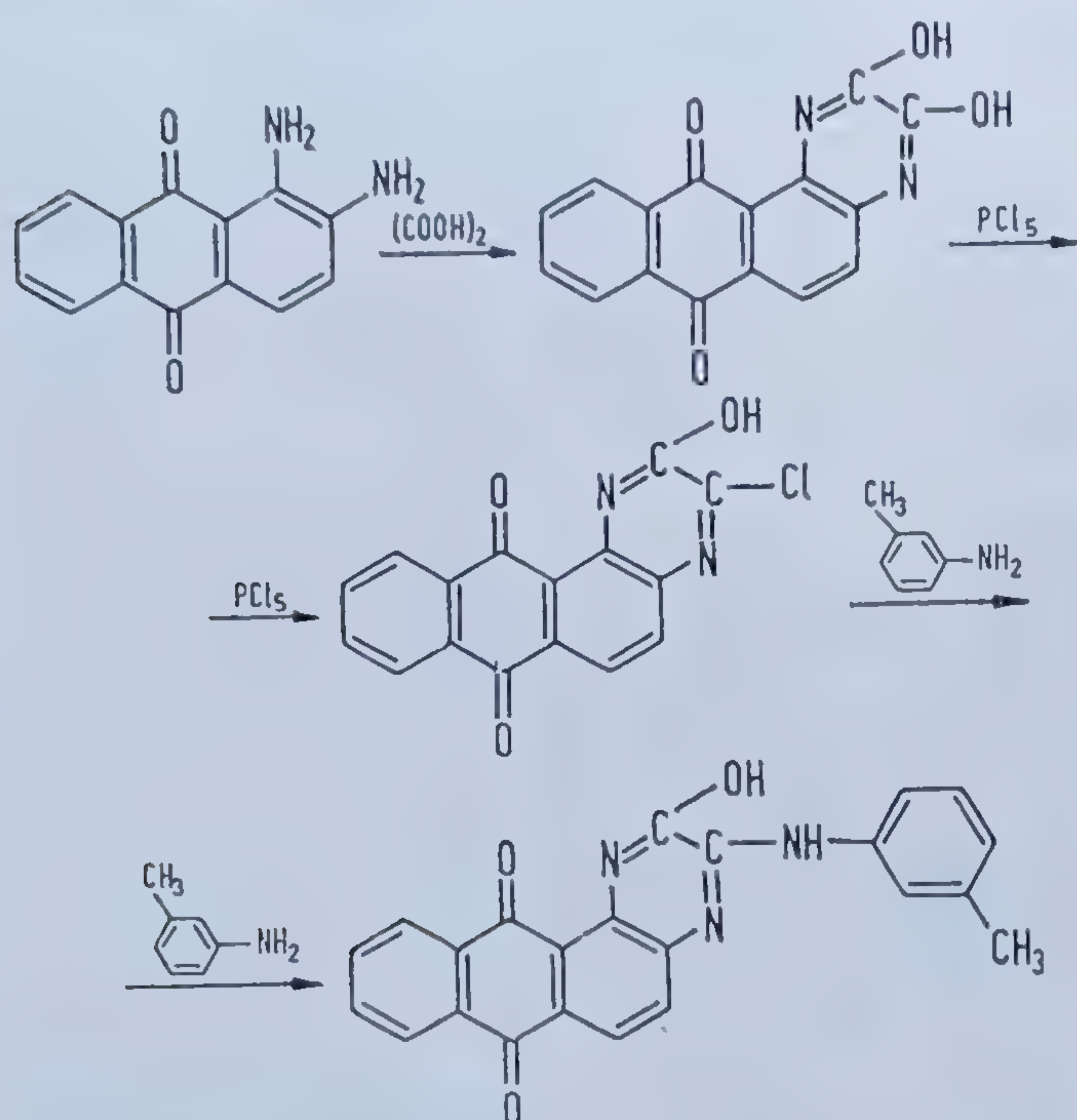
DIAMINOANTRACHINONE, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, masa moleculară 238,25, intermediari importanți în industria coloranților.

1,2-Diaminoantrachinona, ace violacee, p.t. 303,4°C, greu solubilă în eter, cloroform, solubilă în piridină, nitrobenzen, se obține pornind de la 1-aminoantrachinonă care se sulfonează cu un amestec de oleum 20%, H_2SO_4 conc. și Na_2SO_4 anhidru la 120°C, timp de 6 ore, urmată de trecerea pe apă și salifierea acidului 1-aminoantrachinon-2-sulfonic, care, în continuare, se aminează cu amoniac în prezență de nitrobenzen, acid arsenic și sulfat de cupru, la 197°C și 45 at :

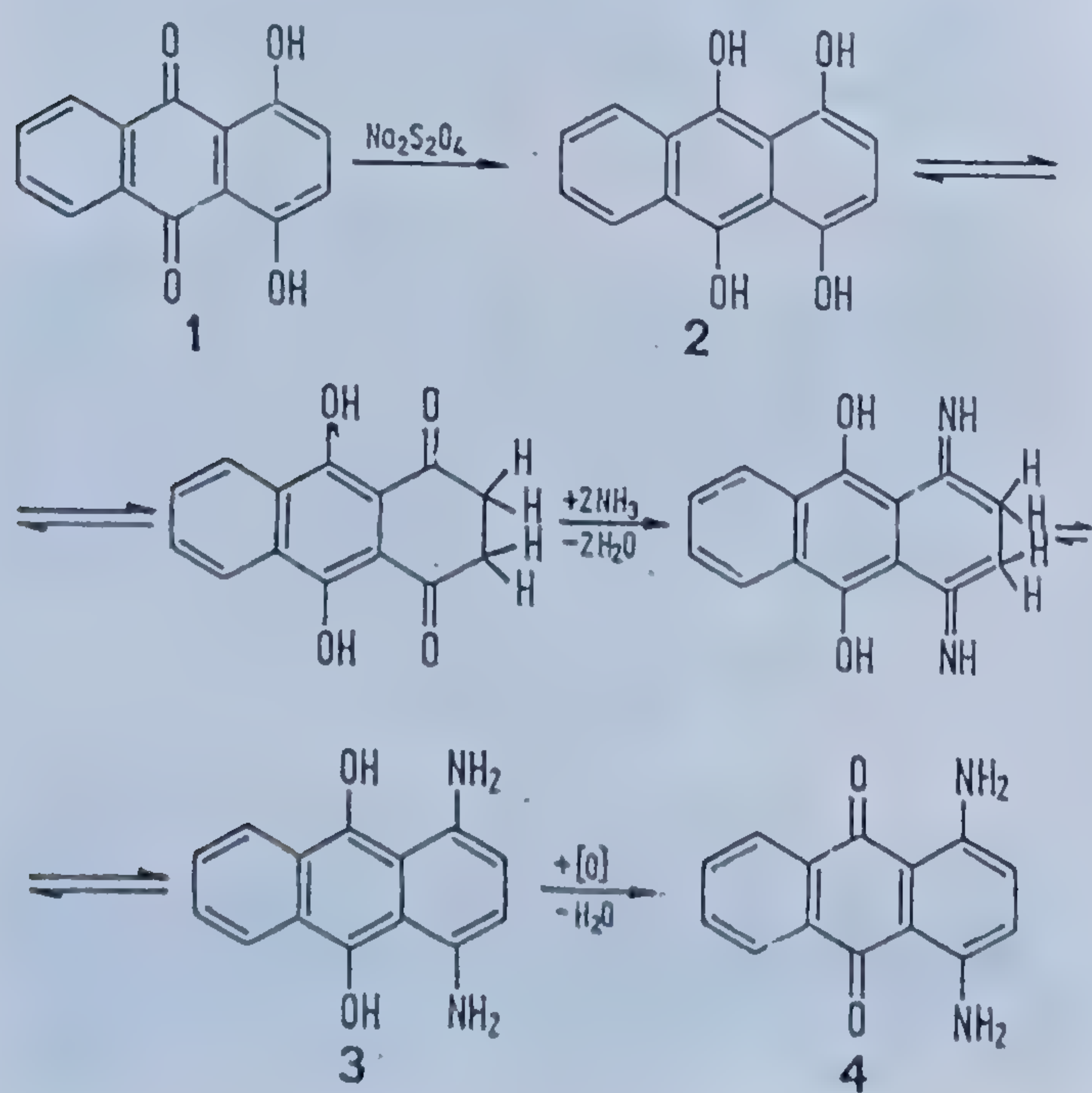


1,2-D. se utilizează la obținerea unor coloranți de cadă antrachinon-1,2-pirazinici. Colorantul Indantren cearlat strălucitor RRK (C.I.68300) rezultă prin tratarea 1,2-d. cu acid oxalic în nitrobenzen la 150°C, urmată de clorurare cu PCl_5

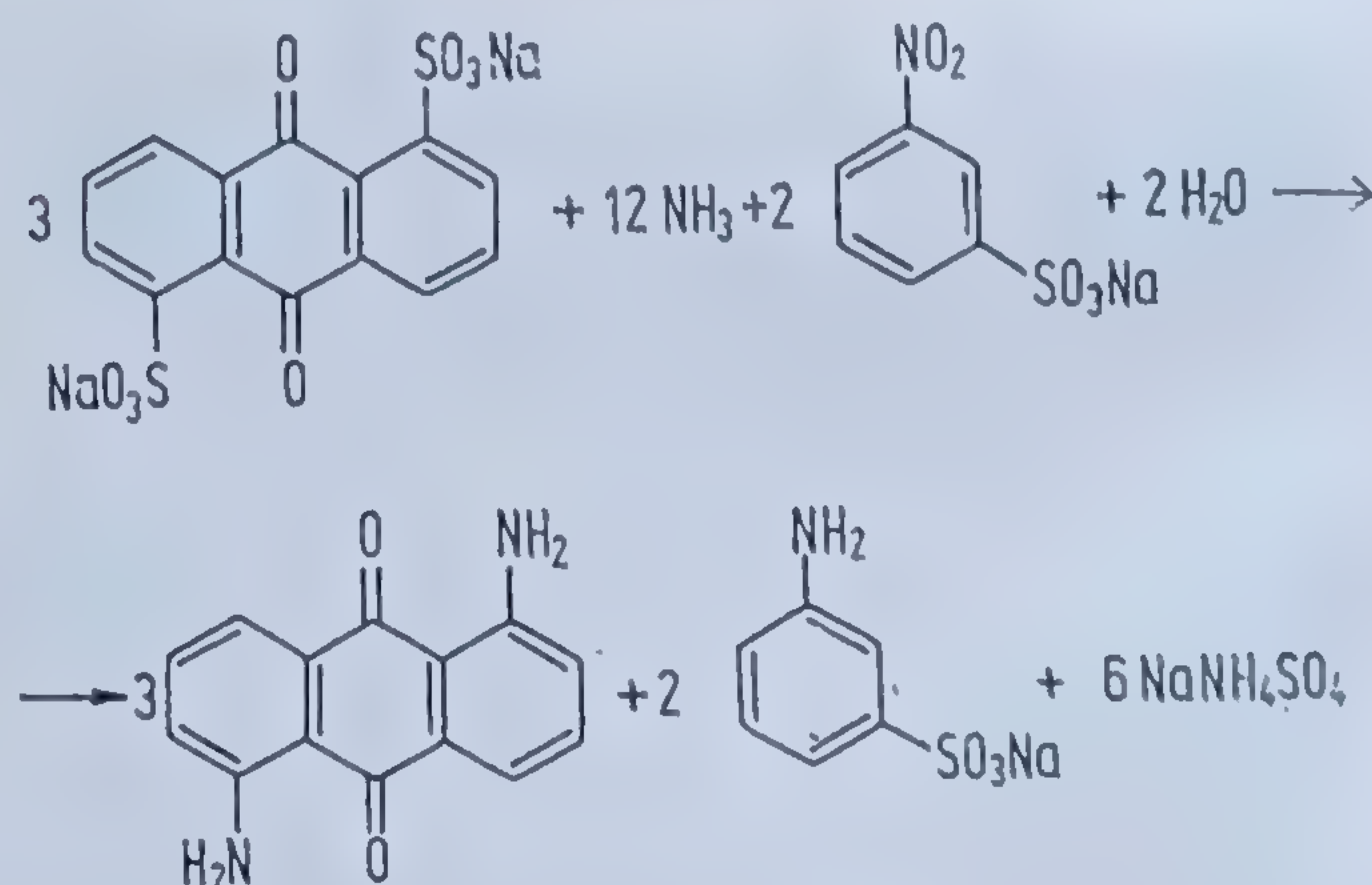
și arilaminarea cu 3-toluidină în nitrobenzen la 190°C:



Funcțiile de amina cu care se efectuează condensarea finală se pot obține coloranți cu nuanțe de la galben la violet. 1,4-Diaminoantrachinona, cristale violace, p.t. 268°C, solubilă în benzen, nitrobenzen, piridină, se obține pornind de la chinizarină (1,4-dihidroxiantrachinona) (1) care se reduce la leucochinizarină (2), tratarea acesteia cu amoniac cu formarea leucodiaminoantrachinonei (3), care se oxidează cu nitrobenzen în prezență de piperidină la 1,4-d. (4). Leucochinizarina reacționează cu amoniacul în forma sa tautomeră 9,10-dihidroxi-2,3-dihidro-1,4-antrachinona, iar produsul 9,10-dihidroxi-2,3-dihidro-1,4-antrachinon-diiminic rezultat se oxidează în forma lui tautomeră de leucoderivat al 1,4-diaminoantrachinonei la 1,4-d.



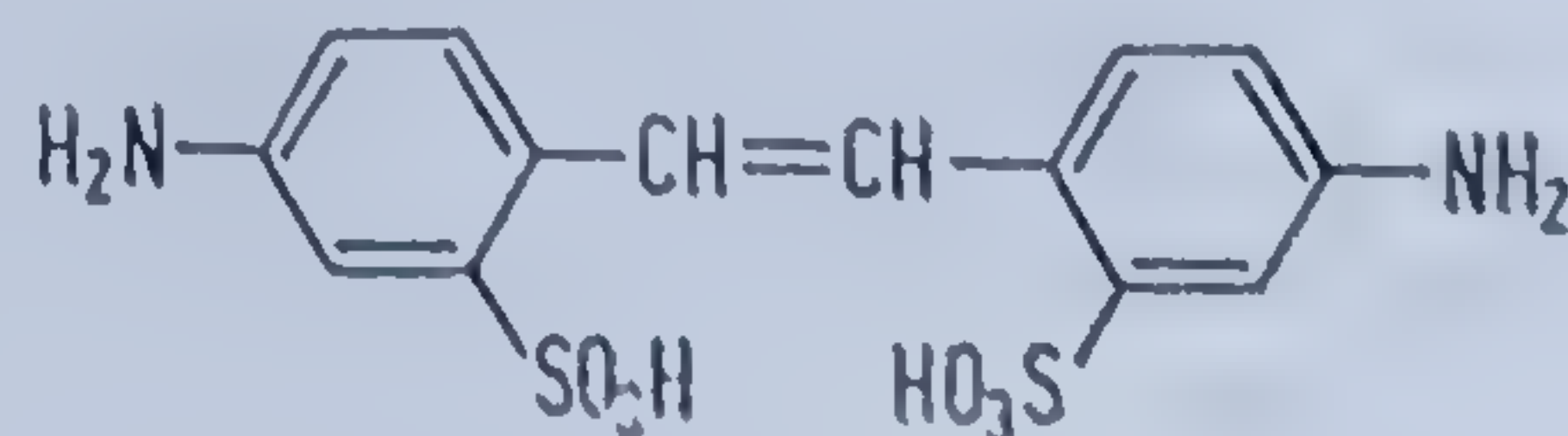
Procesul se desfășoară într-o autoclavă prevăzută cu agitare, în care se introduce 1, soluția de amoniac 18%, diluită de sodiu și o mică cantitate de 3, obținută de la o șarjă precedentă. Reacția are loc la 90°C și 3 — 4 at. După terminarea reacției produsul 3 se filtrează, se usucă, se trece la oxidare în nitrobenzen, în prezență de piperidină la 150°C, după care se distilă solventul, iar 1,4-d. (4) rezultată se scoate din vas, se macină și se usucă. 1,4-D. se utilizează drept colorant de dispersie (Celiton violet rezistent RN, C.5.61.100), precum și ca materie primă pentru alți intermediari. Prin clorurarea cu SO_2Cl_2 în nitrobenzen a 1,4-d. rezultă 1,4-diamino-2,3-diclorantrachinona, prin bromurare rezultă 2,3-dibromderivatul, iar prin cianurare se obține 2,3-dicianderivatul, intermediari utilizați la sinteza unor coloranți și pigmenți antrachinonici. Prin benzoilare cu clorură de benzoi în nitrobenzen se formează 1,4-dibenzoi-aminoantrachinona, care este un colorant de cadă (Roșu de cadă 42, C.I.61650). 1,5-Diaminoantrachinona, aco roșietice, p.t. 318 ... 319°C și 1,8-diaminoantrachinona, cristale roșietice, p.t. 262°C, solubilă în nitrobenzen, piridină, se obține prin amonoliza sărurilor de sodiu ale acizilor disulfonici respectivi, în prezența unui oxidant slab (acid 3-nitrobenzensulfonic). De exemplu, 1,5-d. rezultă la amonoliza sării disodice a acidului antrachinon-1,5-disulfonic cu soluție de amoniac 22%, la 175°C și 30 at, în prezența 3-nitrobenzensulfonatului de sodiu, în raportul molar derivat disulfonic : NH_3 : agent oxidant = 1 : 14 : 1.



Prezența oxidantului este necesară deoarece în lipsa lui se formează NaNH_4SO_3 care, prin caracterul său alcalin și reducător, are o acțiune distructivă asupra 1,5-d. formate, micșorând randamentul și impurificând produsul. 1,5-D. rezultată poate fi purificată prin sublimare la 250...400°C în vid. 1,5-D. și 1,8-d. se folosesc la obținerea unor coloranți de cadă antrachinonici.

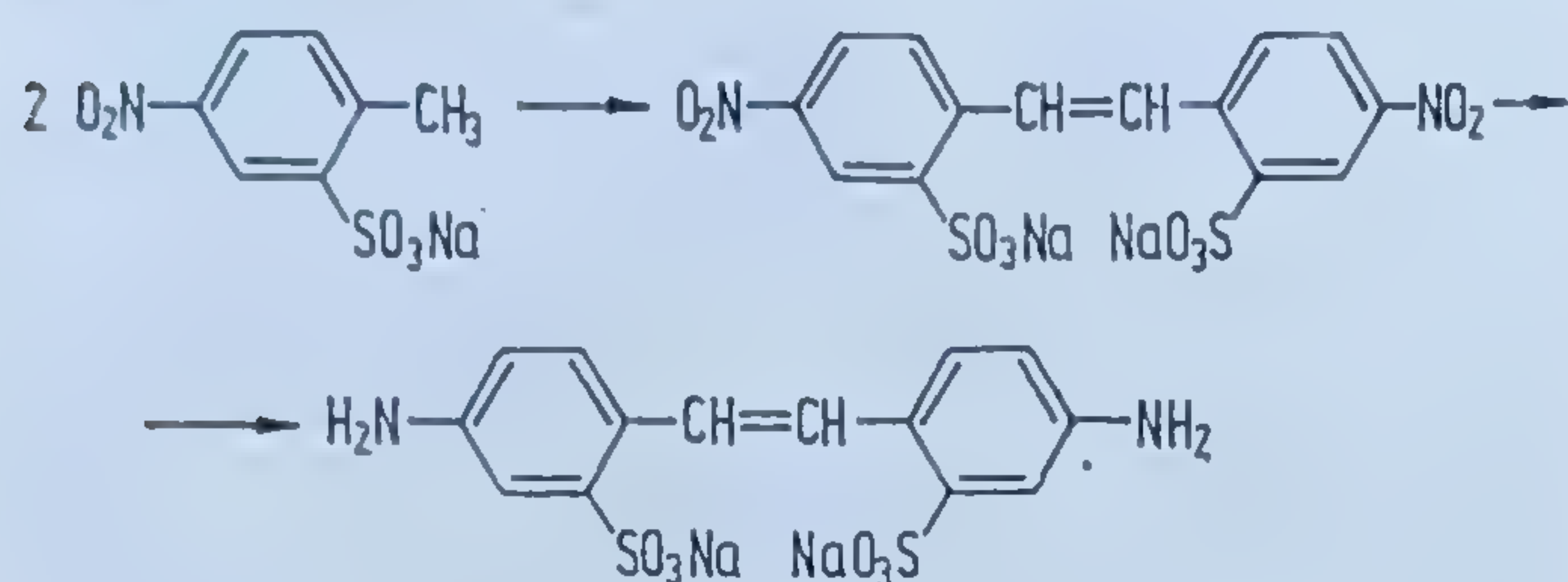
DIAMINOBENZENI v. FENILENDIAMINE

4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC, ACID ~,



$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$, masă mol. 370, aco galbene, insolubile în apă, se colorează în brun sub acțiunea luminii. Se obține prin condensarea oxidativă a acidului 4-nitrotoluen-2-sulfonic cu formarea intermediară a acidului 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonic (sare disodice), din care d. se formează prin

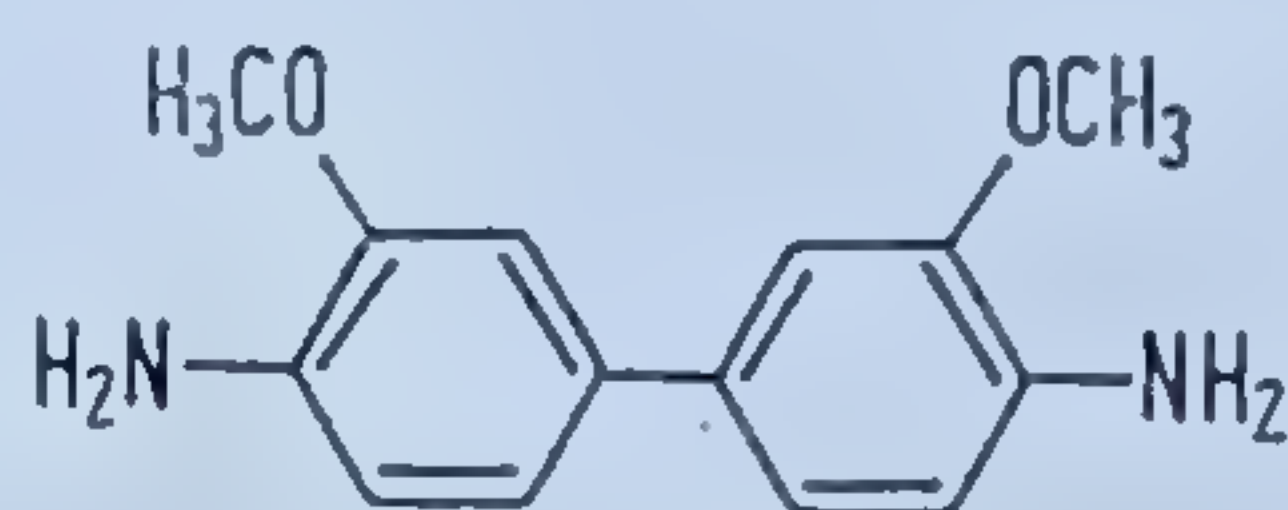
reducere :



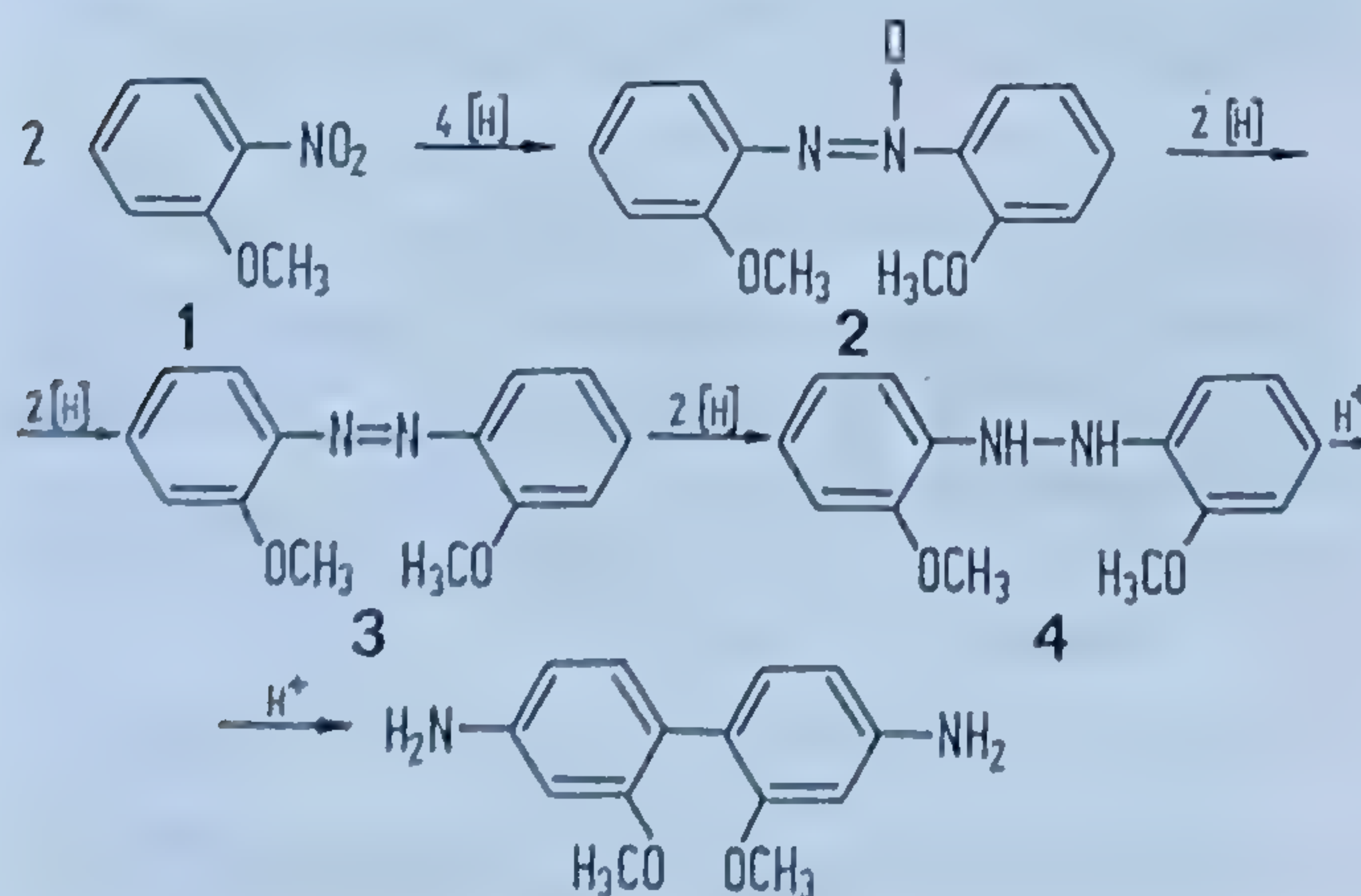
Industrial oxidarea se efectuează cu aer sau NaOCl (soluție 5%) în mediu apos alcalin (NaOH 3%) în vase de beton sau de oțel căptușite cu cărămizi. Acidul 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonic (sare disodică) se separă prin răcire, salifiere cu NaCl și filtrare. Reducerea are loc în mediu apos cu praf de fontă în prezență de acetat feros la fierbere. Se filtrează șlamul de oxizi de fier după alcalinizare cu soluție de Na₂CO₃. D. se precipită din filtrat prin acidulare cu soluție de acid clorhidric concentrat, se filtrează și se usucă. Se utilizează la fabricarea albitorilor optici și a unor coloranți stilbenici substantivi.

Bibl.: Floru, L., Urseanu, F., Tărăbășanu, C., Palea, R., *Chimia și tehnologia intermediarilor aromatici și a coloranților*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980; *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, Springer Verlag, 1951, vol. 14 H 798, I 744, II 479; Bender, A., Schultz, B., *Chem. Ber.* 1886, p. 3 235; Stobbe, C., Mellison, D., *Chem. Ber.* 1913, p. 1 913.

o-DIANISIDINĂ, 4,4'-diamino-2,2'-dimetoxibifenil, C₁₄H₁₀O₂N₂, masa mol. 244,3. Cristalizează dimorf, uneori în ace cu p.t. 133°C, alteori în foițe cu p.t. 137°C. Cristale incolore



ce devin violet la aer. Greu solubilă în apă, ușor solubilă în alcool, eter și benzen. D. este stabilă în apă, dar sensibilă la oxidare. Prin încălzire la 138°C cu acid iodhidric se obține 3,3'-dihidroxibenzidina. Cu anhidridă acetică se obține la rece N-acetil-d., iar la fierbere N,N'-diacetil-d. Formează un diclorhidrat ce cristalizează în prisme și este ușor solubil în apă fierbinte, greu solubil în apă rece și alcool. Se obține prin reducerea o-nitroanisolului (1) cu zinc și hidroxid de sodiu în alcool etilic sau prin reducere electrochimică sau catalitică. Intermedieri în această reacție sînt azoxianisolul (2), azoanisolul (3) și hidrazoanisolul (4):



Soluția alcoolică de o-nitroanisol se tratează la fierbere alternativ cu o soluție de NaOH și pulbere de zinc, menținând fierberea pînă la decolorare. În final alcoolul se distilă, iar hidrazoanisolul format se extrage cu benzen. Transpoziția se efectuează tratînd stratul benzenic cu soluție diluată de acid sulfuric. După neutralizare d. se izolează prin filtrare. D. se utilizează pentru obținerea unor coloranți și pigmenți azoici valoroși. Amidele d. cu acidul acetilacetic și acidul 2-oxi-3-naftoic sînt intermedieri pentru coloranți azoici.

Bibl.: Floru, L., Urseanu, F., Tărăbășanu, C., Palea, R., *Chimia și tehnologia intermediarilor aromatici și a coloranților*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980, p. 81, 482; *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, ed. 4, Chemie-Weinheim, 1974, vol. 8, p. 360; Fierz-David, H., Blangey, L., *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, ed. 8, Springer, Viena, 1952; Groggins, P. H., *Unit Processes in Organic Synthesis*, ed. 5, McGraw-Hill, New York, 1958.

DIAPOZITIV, pozitiv fotografic realizat direct prin expunere pe un film reversibil sau prin copierea unui negativ pe un film pozitiv. Se folosește la vizionarea imaginii prin proiectarea ei cu ajutorul unui diascop pe un ecran. Materialul fotografic are o granulație fină, gradație normală și o sensibilitate relativ redusă. Imaginea proiectată prezintă multe avantaje față de imaginea pe hîrtie, fiind mai plină de lumină și prezentînd un efect mai direct și mai strălucitor. D. se execută mai ales în color. Ele se înrămează individual în rame speciale, introduse între plăcuțe subțiri de sticlă, pentru protejare contra zgîrieturilor și a depunerilor de praf.

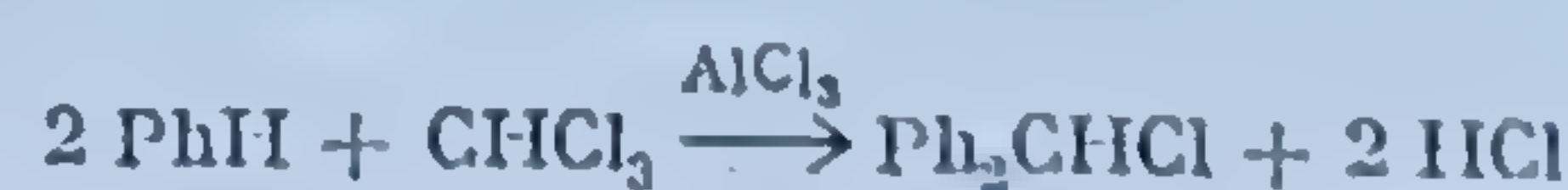
DIARILMETANI (Ar₂CH₂), derivați substituiți în nucleeele aromatice ale difenilmetanului, Ph₂CH₂. În tabelul 1 se prezintă proprietățile fizice mai importante ale unor d.

Metode de obținere

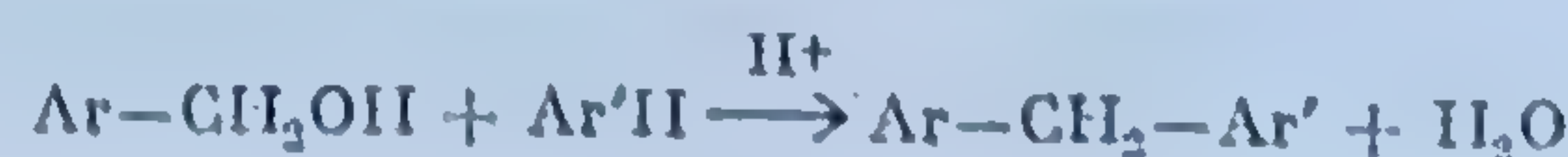
— *Reacții Friedel-Crafts*. Cel mai ușor se obține difenilmetan din clorură de benzil și benzen în prezență de clorură de aluminiu, precum și cu catalizatori mult mai blînzi: span de aluminiu activat cu acid clorhidric, clorură de zinc etc. Drept produși secundari se obțin p-dibenzilbenzenul (obținut prin benzilarea difenilmetanului), antracen și rășini (provenite prin autobenzilarea clorurii de benzil). Se poate obține și din benzen cu clorură de metilen:



Și alți polihalometani dau în condițiile reacției Friedel-Crafts difenilmetan. În acest caz au loc reacții de transfer intermolecular de ion de hidrură. Astfel:



— *Benzilări* cu alcool benzilic și derivații acestuia. Alcoolii benzilici și esterii acestuia se condensează în mediu acid cu derivați aromatici reactivi pentru a da d.:



Se pot obține astfel d. nesimetrice.

— *Condensări cu formaldehidă*. Condensarea formaldehidei cu benzen, în prezență de acid sulfuric, decurge prin inter-

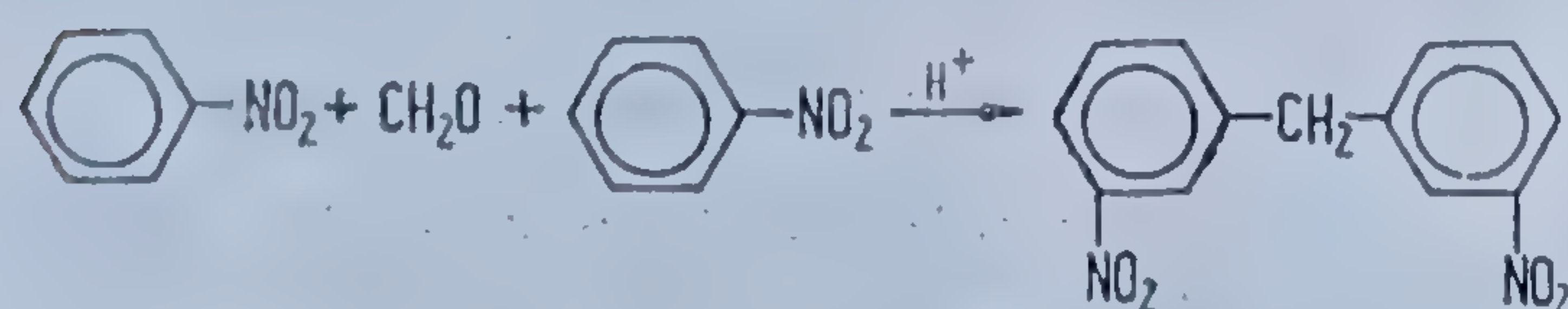
Tabelul 1

Denumirea	Structura	Punct de topire °C (solvent)	Punct de fierbere °C (mmHg)	Alte proprietăți
Difenilmetan	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Ph}$	26...27	260...261	Miros de portocală; formează amestecuri azeotrope
4-Metildifenilmetan (p-benzil-toluen)		lichid	145(13,5)	—
Di-p-toilmetan		22-23 (EtOH)	—	—
2-Clordifenilmetan		13,2	164,5 (19)	D_0^{17} 1,13 ⁸
4-Clordifenilmetan		7,5	298 (742,5) 160 (11)	D_0^{20} 1,125
4,4'-Diclordifenilmetan		55...56 (MeOH)	337 (760)	—
4,4'-Dibromdifenilmetan		66 (ligroină)	—	Solubil EtOH, Et ₂ O, PhH, AcOH
2-Nitrodifenilmetan		lichid	183...184 (10)	—
4-Nitrodifenilmetan		31 (ligroină)	202 (13)	—
2,2'-Dinitrodifenilmetan		159 (apă)	—	—
4,4'-Dinitrodifenilmetan		183 (PhH)	—	—

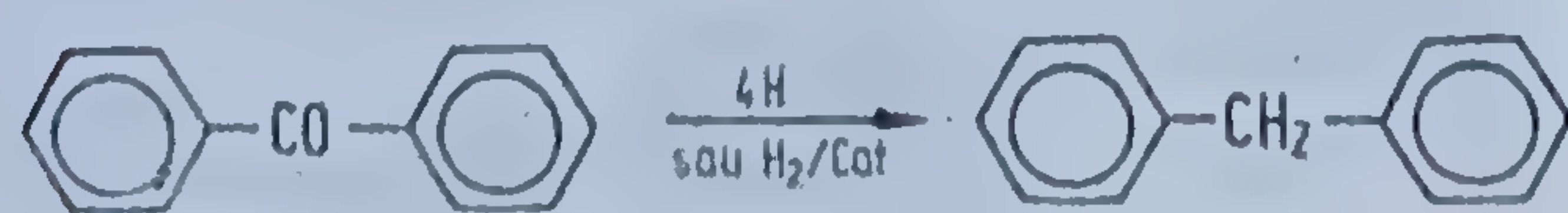
mediul alcoolului benzilic:



Reacția o dau și compuși aromatici mai puțin reactivi, cum ar fi nitrobenzenul:



— Reducerea benzofenonelor. Benzofenona poate fi redusă prin metodă Clemmensen sau prin hidrogenare catalitică:



— *Alle metode de obținere.* Reducerea derivaților benzhidrilici, de exemplu, clorura de benzhidril, PhCHClPh , se poate realiza în cele mai diverse moduri și intervine frecvent în cursul reacțiilor de tip Friedel-Crafts. Decarboxilarea acizilor diarilacetici poate constitui o metodă de obținere a d.:



Alte metode, cum ar fi reacția Wurtz, au puține aplicații.

Reacțiile d. pot fi reacții de substituție la grupa metilenică, reacții de substituție în nucleu, reacții de transformare ale grupelor funcționale din nucleolele aromatice, descompuneri și transformări termice etc.

— *Substituții ale grupei metilenice.* Halogenii (clorul, bromul) la temperaturi ridicate sau fotochimic substituie de regulă grupa metilenică:



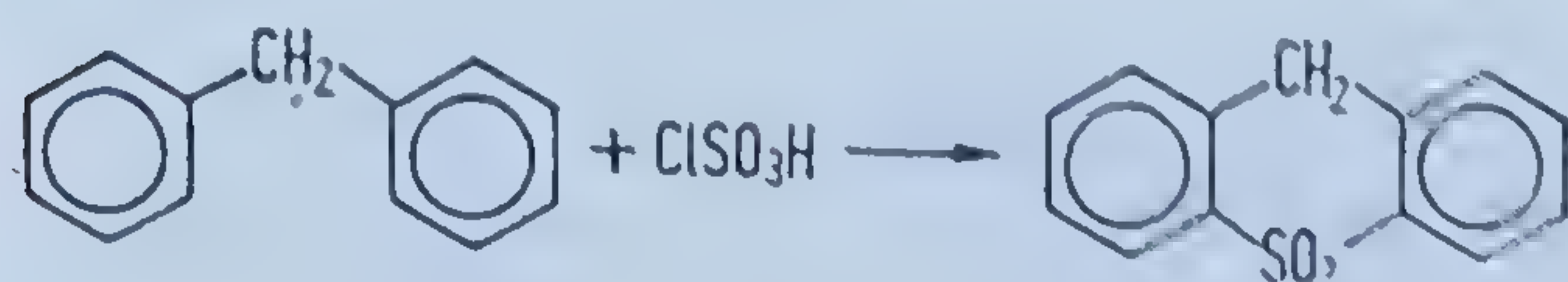
Clorura de benzhidril se poate obține ca produs principal de reacție dacă se face clorurarea cu PCl_5 la 170°C . Prin tratare cu

acid azotic diluat la 105°C se obține α -nitrodifenilmetan și dinitrodifenilmetan:

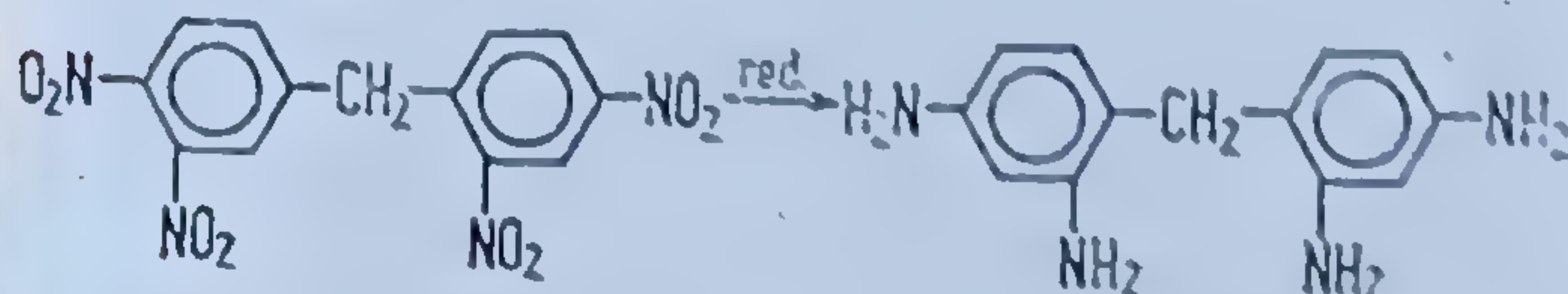


Prin tratarea difenilmetanului cu tetraacetat de plumb rezultă acetatul de benzhidril. Reacțiile de substituție la grupa metilenică sînt procese radicalice.

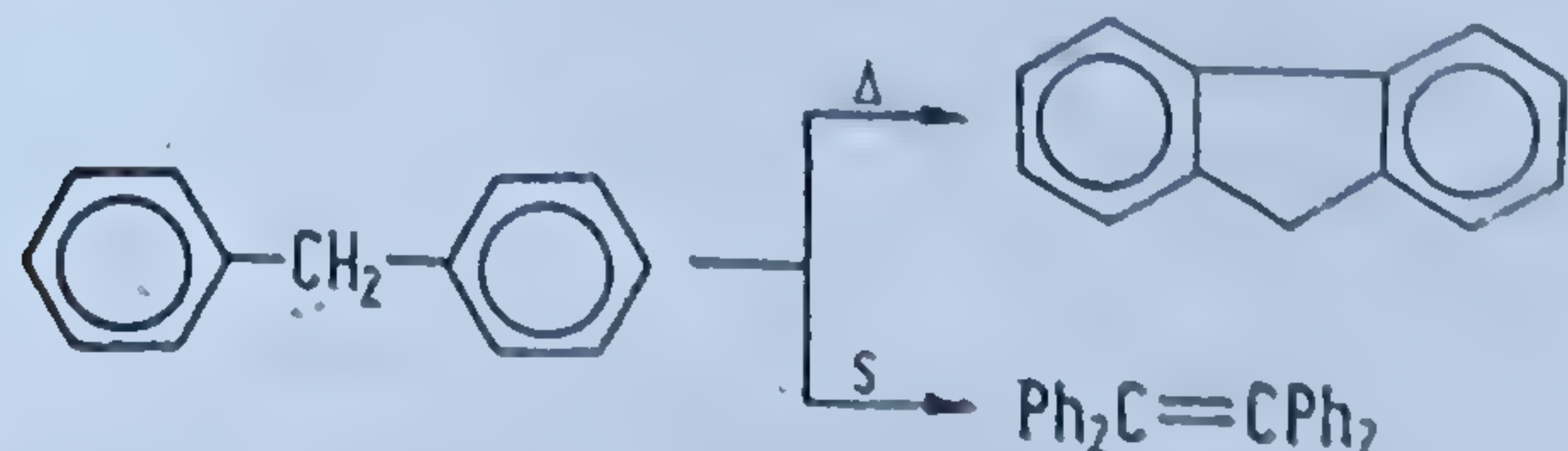
— *Reacții de substituție în nucleu.* Reacții electrofili obișnuite substituie nucleele aromatice din difenilmetan în pozițiile *orto* și *para*. În modul acesta se obțin o parte din d. menționați în tabel. Depinzînd de proporția dintre reacțanți, se pot obține derivați monosubstituiți (în 2 sau în 4), derivați disubstituiți (2,2'; 2,4' și 4,4'), precum și produși superiori de substituție. În unele cazuri, pot avea loc ciclizări, ca de exemplu:



D. obținut astfel pot suferi transformări specifice compușilor aromatici. Astfel, 2,4,2',4'-tetranitrodifenilmetanul poate fi redus la amina corespunzătoare:



— *Dehidrogenări.* Trecut în tub înroșit, difenilmetanul se transformă în fluoren. Cu sulf la 250°C, dehidrogenarea duce la tetrafeniletenă:



— *Oxidări.* Difenilmetanul se oxidează cu ușurință la benzo-fenonă. Reacția este dată de toți d., chiar și de cei care conțin grupe alchil legate de nucleele aromatice. Astfel, ditolilmetanii prin oxidare sînt atacați numai la grupa metilenică, chiar dacă această grupă este împiedicată de grupe situate în *orto*.

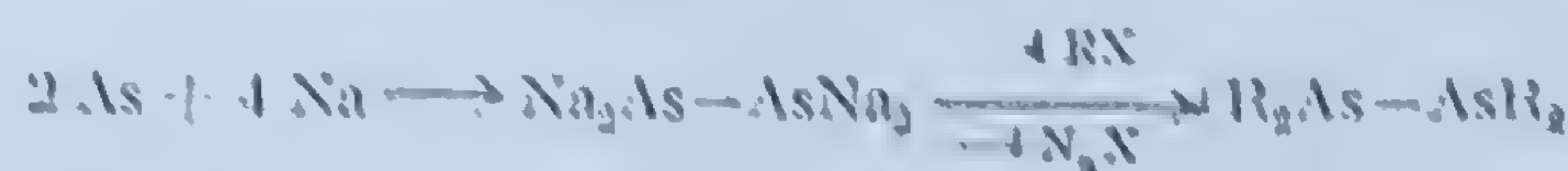
DIARSINE, compuși cu formula generală $\text{R}_2\text{As}-\text{AsR}_2$, caracterizați prin prezența unei legături arsen-arsen în moleculă. *Diarsina* nesubstituită, $\text{H}_2\text{As}-\text{AsH}_2$, este un compus puțin stabil, care se formează ca produs secundar, alături de arsina, AsH_3 , în reacția arsenurii de zinc cu acizi. Se mai formează și prin tratarea arsinei cu descărcări electrice. La temperatura camerei se descompune. D. substituie cu grupe organice sînt mult mai bine studiate și pot fi izolate ca substanțe stabile la temperatura camerei. D. se pot prepara prin reacții de cuplare ale halogeno-diorganoarsinelor sub acțiunea mercurului metalic:



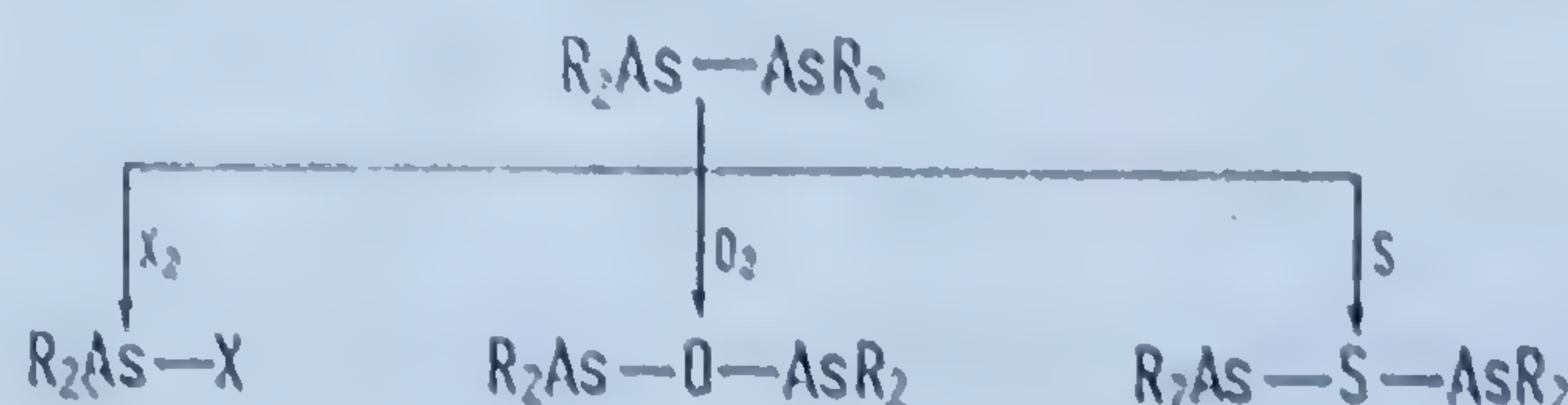
sau prin condensarea halogeno-diorganoarsinelor cu arsine secundare:



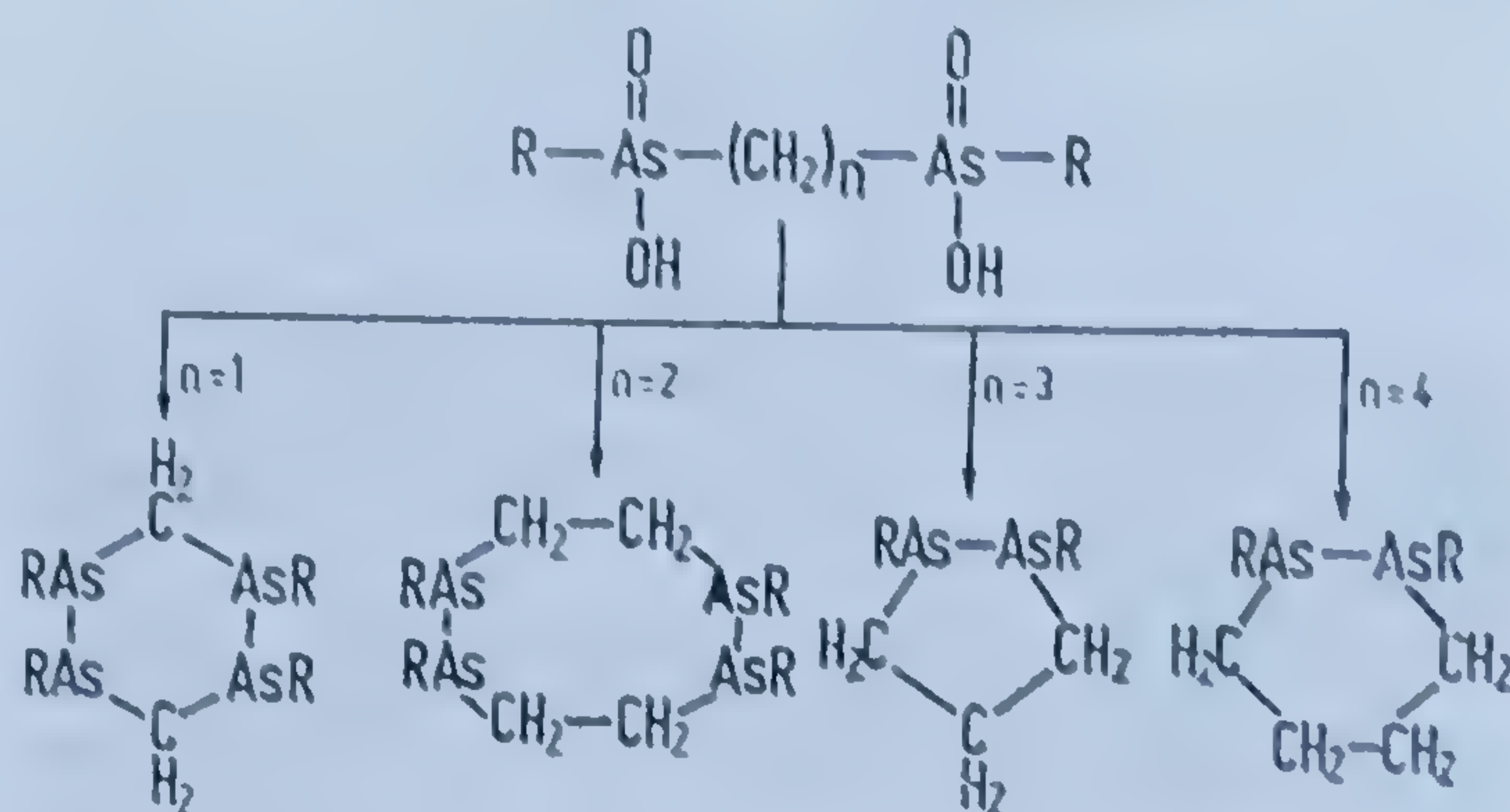
O cale care utilizează reactivi mai ușor accesibili pornește de la arsen elemental și sodiu metalic, produsul reacției fiind tratat cu halogenuri de alchil:



Legătura As-As în d. este ușor scindabilă cu halogeni și reacționează cu oxigenul și sulful formînd produși de înserție:



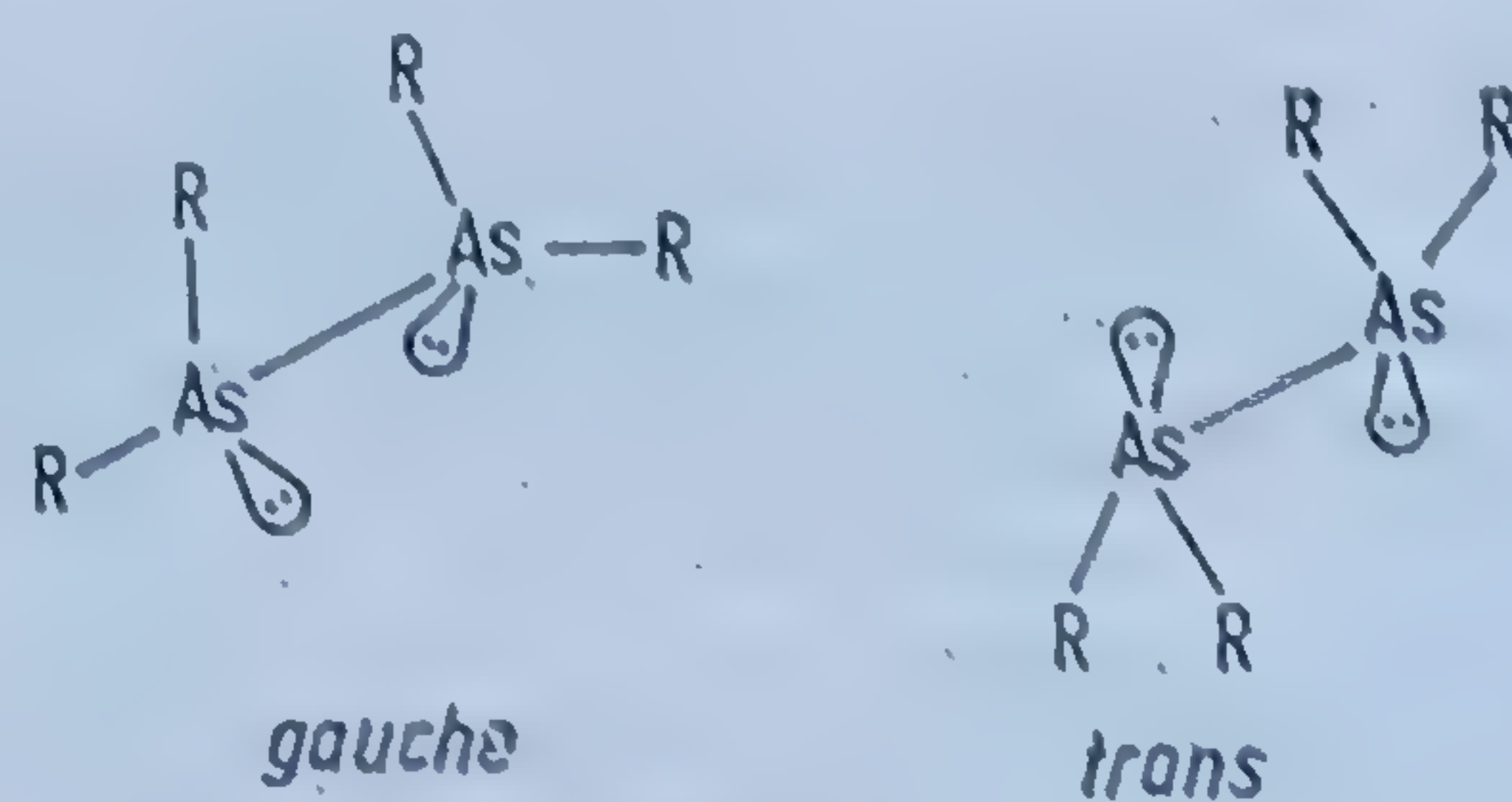
Se cunosc și compuși heterociclici cu fragmente As-As, care se formează prin reducerea unor acizi diarsinici cu acid hipofosforos:



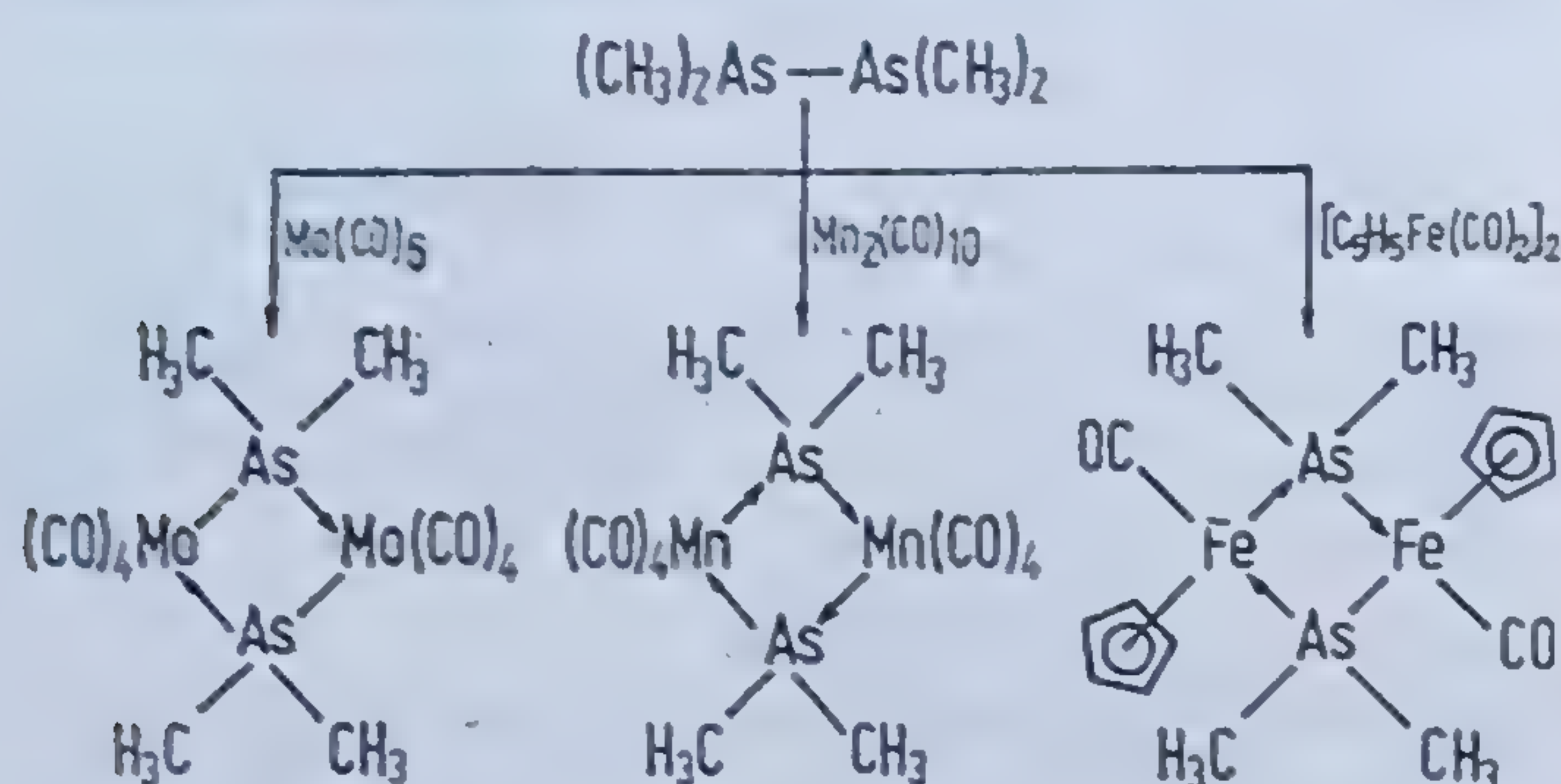
Tetrametildiarsina, $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$, p. f. 78°C, este principalul component al așa-numitului „lichid fumegător al lui Cadet”, obținut în 1760, prin piroliza unui amestec de As_2O_3 cu acetat de potasiu. După toate aparențele, acesta este primul compus organometalic cunoscut. Lichidul lui Cadet conține 50% $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$, 40% $(\text{CH}_3)_2\text{AsOAs}(\text{CH}_3)_2$, 2,5% $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ și 1,2% alți compuși cu arsen. Se mai poate prepara prin reducerea acidului dimetilarsinic cu acid hipofosforos sau prin condensarea dimetilarsinei cu dimetilclorarsina:



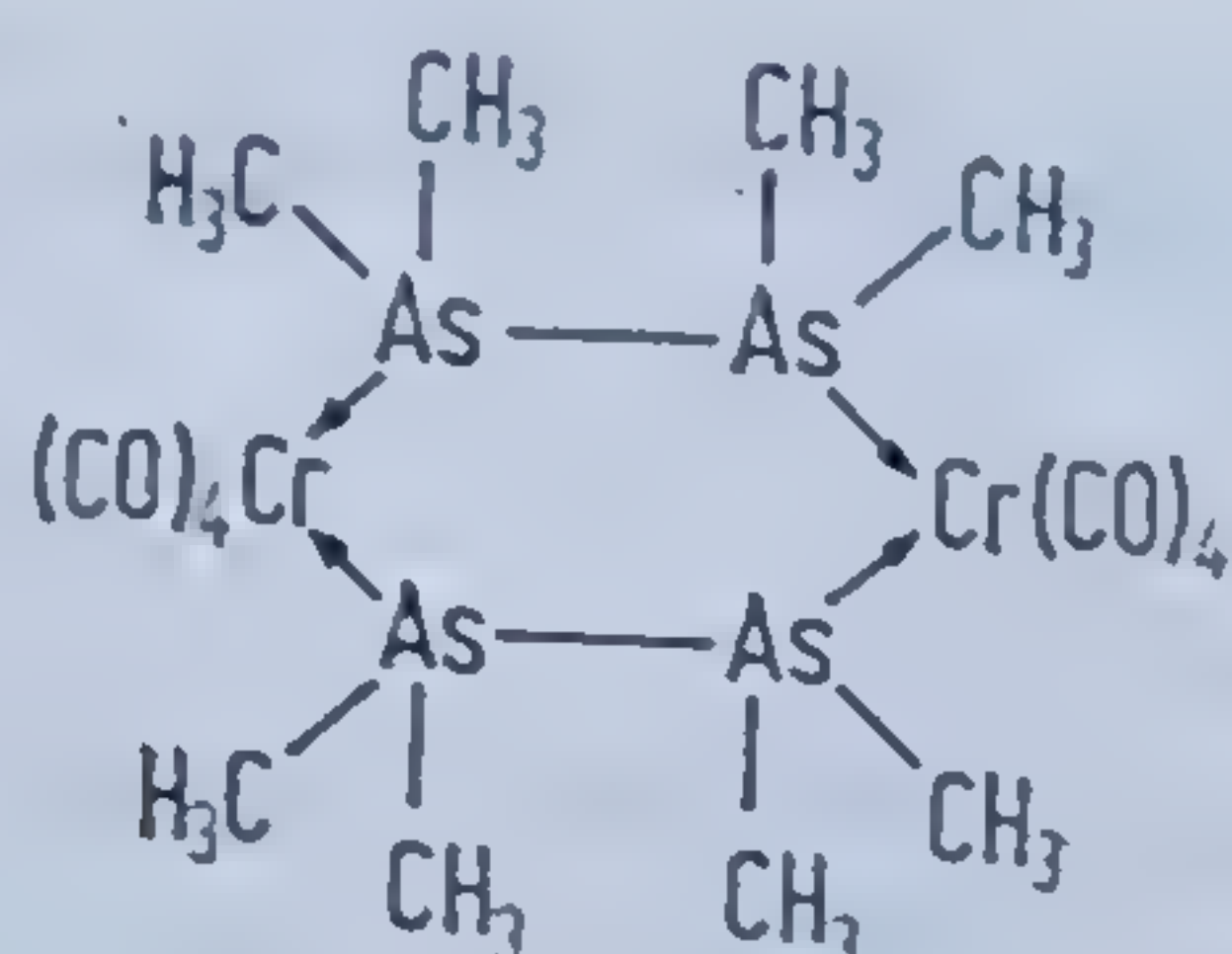
S-a stabilit prin studii spectroscopice că în stare lichidă conține doi conformeri: *gauche* (40%) și *trans* (60%), dar în stare solidă numai forma *trans* este prezentă:



Legătura As—As este ușor scindată de metal carbonili, cu formarea unor complecși binucleari care conțin punți $(CH_3)_2As$:

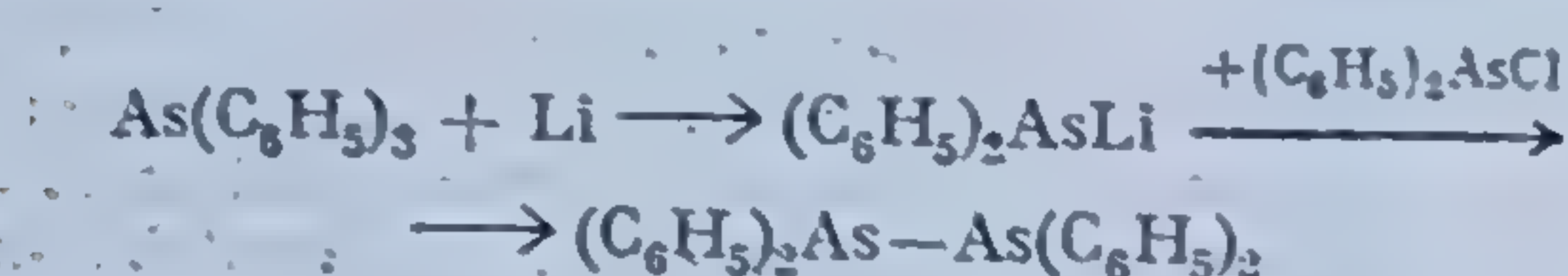


Se cunosc însă și exemple în care $As_2(CH_3)_4$ se păstrează intactă în complecși formați prin reacții cu carbonili metalici:



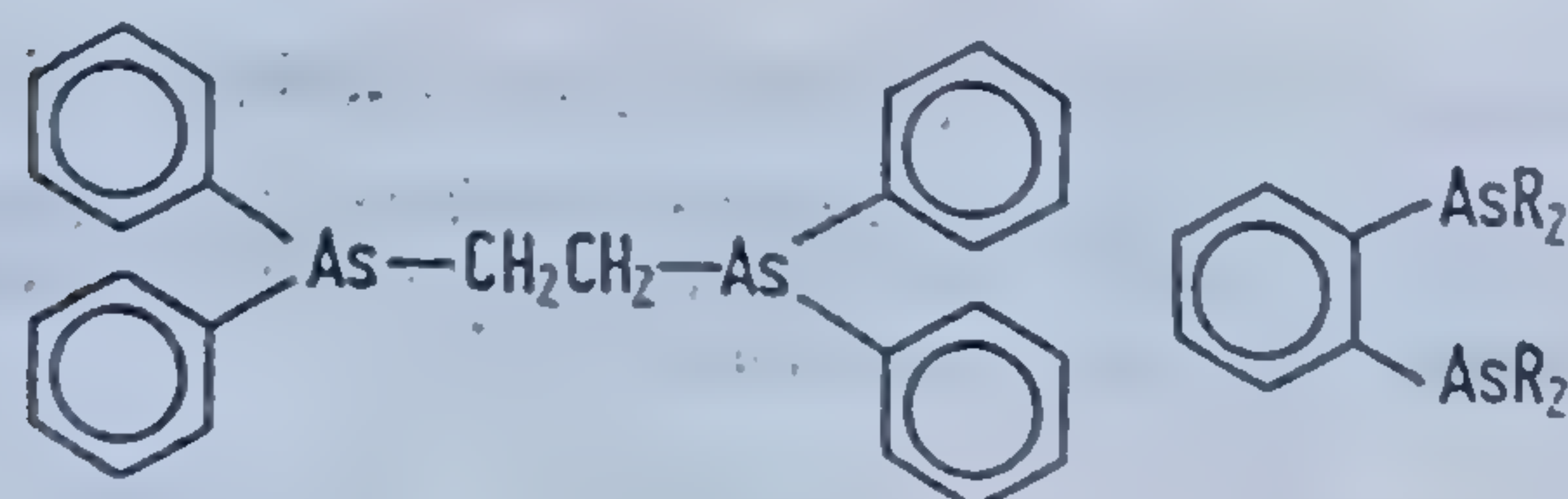
Tetrakis(trifluorometil)diarsina, $(CF_3)_2As-As(CF_3)_2$, se prepară prin reacția dintre $(CF_3)_2AsI$ și mercur metallic, sau încălzind $(CF_3)_2AsCl$ cu $(CF_3)_2AsH$ la $100^\circ C$. Este mai stabilă decât analogul nefluorurat. Disproporționează la $210^\circ C$ în $As(CF_3)_3$ și arsen elemental.

Tetrafenildiarsina, $(C_6H_5)_2As-As(C_6H_5)_2$, solid cristalin, p.t. $127^\circ C$, se prepară prin metodele generale citate anterior sau prin unele reacții neobișnuite ale difenilarsinei cu iod sau pornind de la trifenilarsină:



Se oxidează în aer umed cu formarea $(C_6H_5)_2As(O)OH$ și a $(C_6H_5)_2As-O-As(C_6H_5)_2$.

Sub denumirea generică de *diarsine* sînt descrise în literatura de specialitate și combinații care nu conțin legături As—As, atomii de arsen fiind despărțiți prin grupări organice:



Combinații de acest tip sînt utilizate în chimia coordinativă drept liganzi, capabili să stabilizeze stările de oxidare joase.

Bibl.: Aylett, B. J., *Organometallic Compounds*, vol. 1, Part 2, The Main Group Elements, Chapman and Hall, London, 1979; Haldue, I., Zuckerman, J. J., *Basic Organometallic Chemistry*, W. de Gruyter, Berlin, New York, 1985.

DIAStereo(IZO)MERIE, orice izomerie sterică ce nu poate fi desemnată drept *enantiomerie* (v. *Enantiomerie*). Această dicotomie a stereolizomeriei se poate defini clar prin:

doi stereolizomeri sînt fie *enantiomeri*, fie *diastereo(izo)meri*. Proprietățile unei substanțe sînt determinate atât de structura acesteia (v. *Structură*), cât și de geometria moleculei, definită prin următorii parametri moleculari:

— *Distanțe interatomice*. Acestea pot fi lungimi de legătură (l_{XY}) între două nuclee X și Y direct legate între ele și *distanțe între atomi nelegați direct* între ei (d_{XY}). De regulă, se consideră numai lungimile de legătură l_{XY} , distanțele d_{XY} putînd fi deduse cu ajutorul celorlalți parametri.

— *Unghiuri de valență* α_{XYZ} pe care le formează un atom central (Y) care se leagă direct de nucleele X și Z. Mărimea sa depinde în primul rînd de natura hibridizării atomului central, precum și de alte caracteristici geometrice ale moleculei (de exemplu, natura ciclului, la compuși ciclici etc.).

— *Unghiuri de torsiune (diedrice)*, Φ , determinînd în ce măsură două grupe nelegate direct între ele sînt răsucite (torsionate) una față de alta. Acest parametru nu este definit pentru molecule simple, cum ar fi: metan, cloroform, amoniac etc. Enantiomerii sînt izomeri geometrici care au toți parametri geometrici identici (ceea ce determină: energii de formare identice, proprietăți fizice și chimice identice dacă sînt măsurate în medii achirale etc.). Diastereo(izo)merii diferă cel puțin printr-unul din parametrii moleculari. În felul acesta diastereo(izo)merii vor diferi prin proprietățile lor fizice și chimice, permițînd ușoara lor diferențiere și separare prin metode obișnuite. Diferențierea geometrică prin varierea unuia sau mai multor parametri geometrici, fără a schimba structura chimică (relația chimică dintre atomii legați unul de altul) se poate realiza în mai multe moduri:

1. Prin varierea unghiului de torsiune Φ dintre diverse grupe (liganzi) din moleculă. Aceasta se realizează prin rotirea în jurul unor axe moleculare, numite axe de torsiune. Diversele geometrii rezultate în acest mod se numesc *conformații*, iar speciile respective *conformerii* (v. *Conformație*). În fig. 1 sînt prezentate conformațiile stabile ale 1,2-diclorethanului:

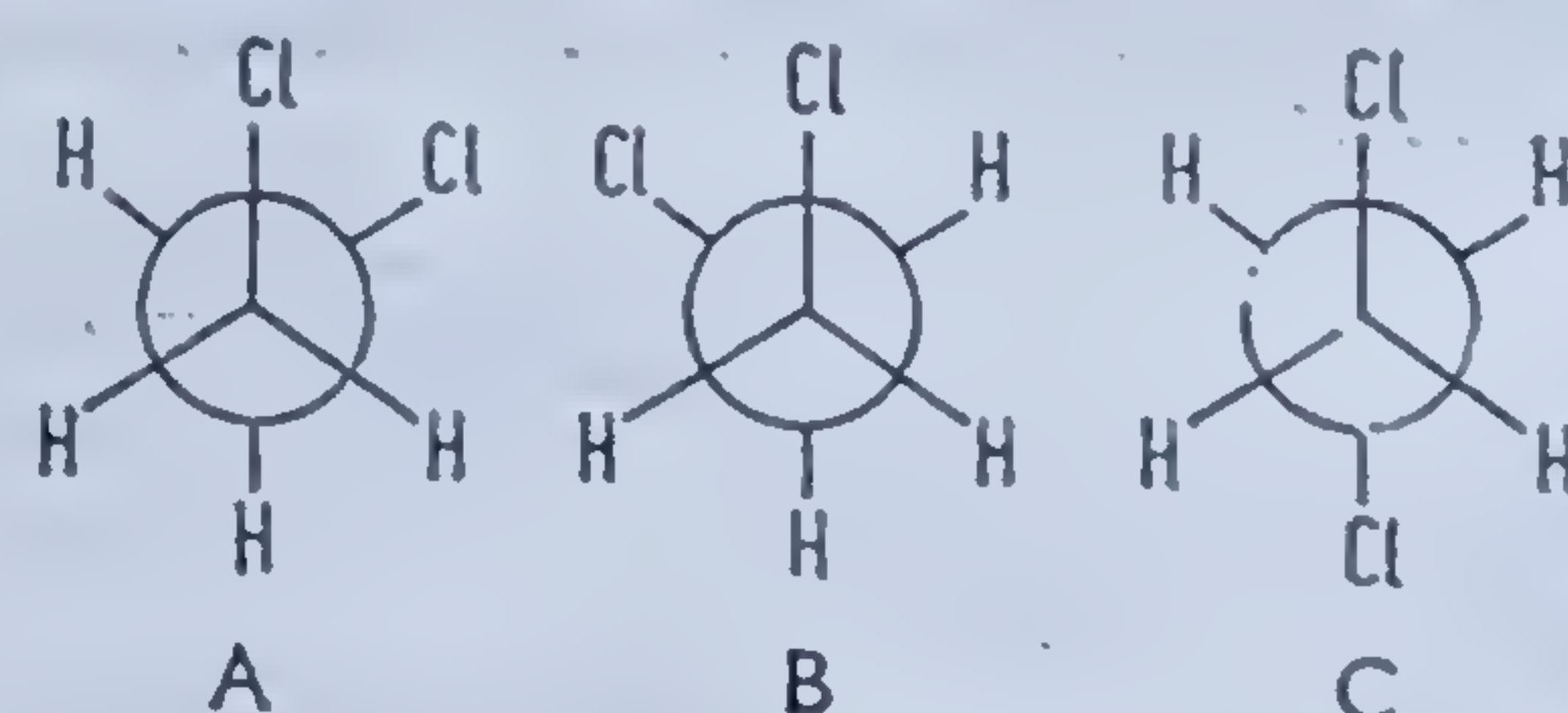


Fig. 1. Conformații stabile ale 1,2-diclorethanului.

Se vede că distanțele dintre atomii nelegați direct unul de altul (d_{Cl-Cl} ; d_{H-Cl} ; d_{H-H}) nu sînt aceleași în toți conformerii. Varierea unghiului de torsiune Φ poate duce astfel la cea mai simplă formă de d., d. *torsională* sau *rotatională*. Acest tip de d. corespunde *atropizomeriei* derivaților de difenil scindabili în enantiomeri. În cazul prezentat în fig. 1, conformerii A și B (*gauche*) sînt enantiomeri, în timp ce oricare dintre aceștia este cu C diastereomer.

2. Prin rigidizarea unor axe moleculare, aranjarea față de această axă a liganzilor din moleculă poate duce la o izomerie de distanță de un tip diferit. Situația este întâlnită la alchene și cicloalcani și corespunde izomeriei *cis-trans*. În fig. 2 sînt reprezentate cei doi izomeri ai 1,2-dicloretenei și ai 1,2-diclorociclopropanului:

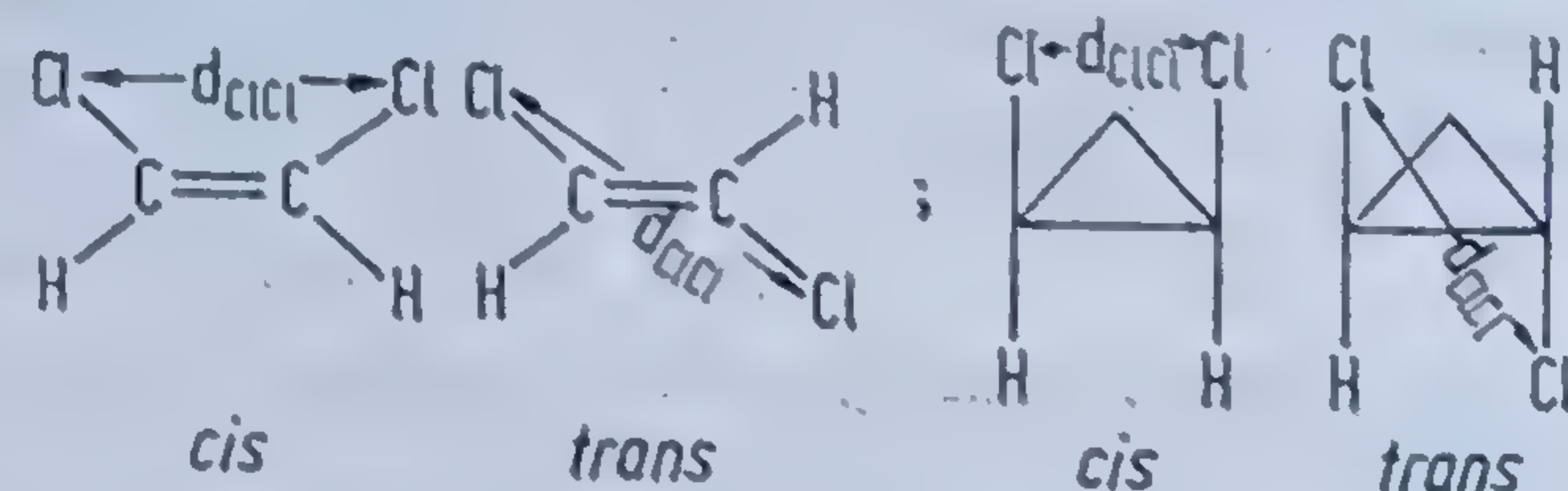


Fig. 2. Exemple de izomerie *cis-trans*.

Ca și în cazul precedent, distanțele dintre atomii nelegați direct unul de altul sunt diferite la izomerii *cis* față de izomerii *trans* corespunzători.

3. Prin introducerea în moleculă a două sau mai multe centre de chiralitate. În fig. 3 este prezentată o pereche de diastereoizomeri de tipul $RCHX-CH_2R$, în cele trei conformații stabile ale acestora:

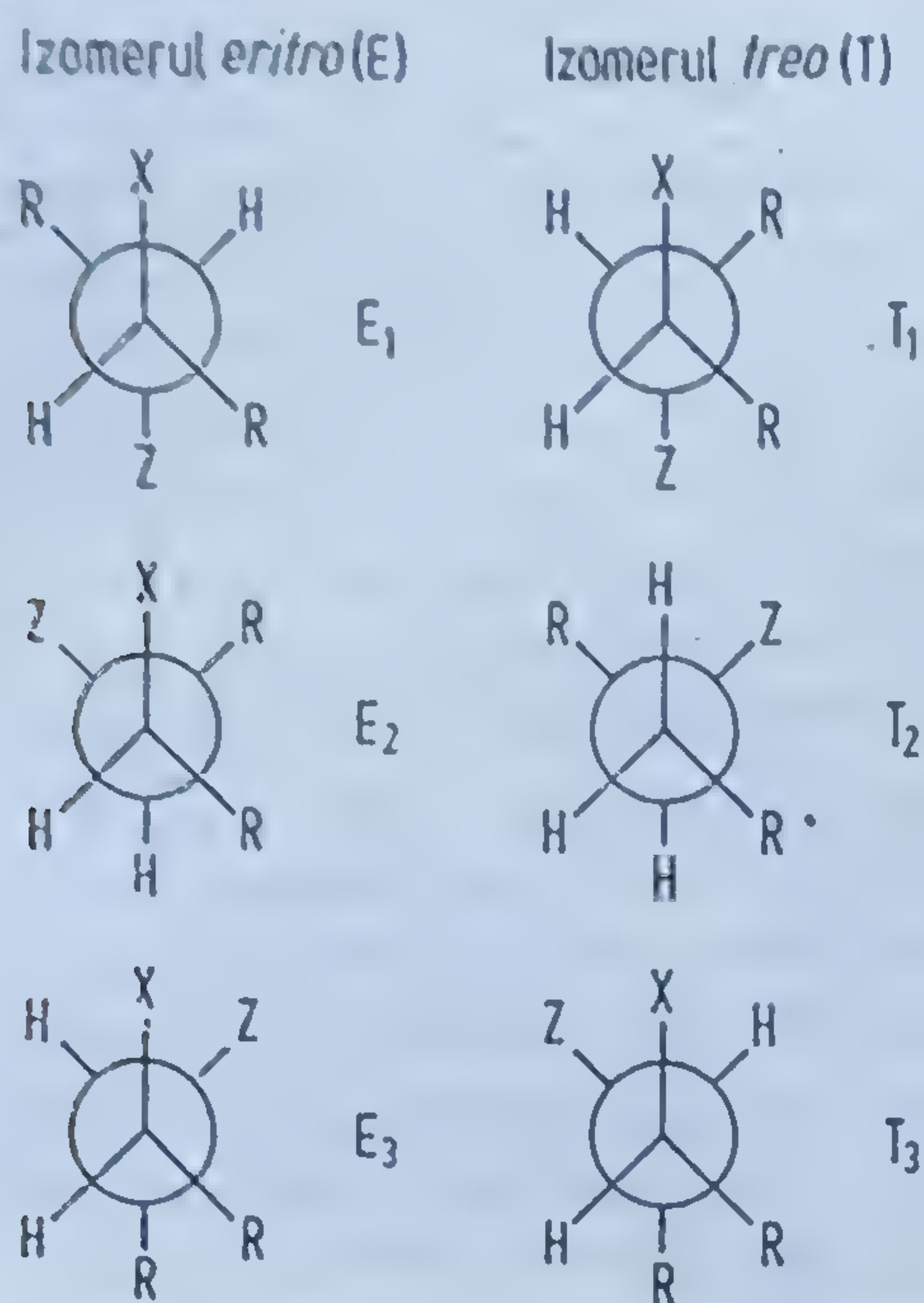


Fig. 3. Conformațiile stabile pentru doi diastereoizomeri (*eritro*, *E*, și *treo* *T*) de tipul $RCHX-CH_2R$.

Se vede că deși distanțele d_{RR} , d_{RX} etc. variază continuu în fiecare diastereomer funcție de unghiul de torsiune Φ , aceste distanțe nu devin niciodată toate identice între ele în cei doi izomeri de distanță. Astfel, d_{RZ} , d_{RX} și d_{RH} sunt identice în E_1 și T_2 , în schimb diferă distanțele d_{XZ} , d_{XH} și d_{ZH} . Tipul acesta de d. a fost primul tip de izomerie sterică desemnat ca atare. Vor fi analizate fiecare din cele trei tipuri de d. D. compușilor nesaturați. Este frecvent denumită izomerie *cis-trans*, în cazul alchenelor, izomerie *sin-anti*, pentru compușii azotului. Deși aceste tipuri de izomerie erau cunoscute de foarte multă vreme, desemnarea lor ca un caz tipic de izomerie de distanță a fost făcută abia în 1967 (K. Mislow și M. Rabán). Le Bel și van't Hoff au desemnat-o drept *izomerie geometrică* (1874). Desemnarea configurației atomilor dublu legați s-a făcut pentru compușii conținând duble legături carbon-carbon cu ajutorul prefixelor stereochemice *cis*, desemnând aranjarea a două grupe de aceeași parte a dublei legături și *trans*, aranjarea opusă a grupelor față de dubla legătură. Cum reiese din fig. 4, folosirea sistemului de desemnare *cis-trans* nu prezintă ambiguități decât pentru alchenele disubstituite, $R^1CH=CHR^2$, 1 și 3:

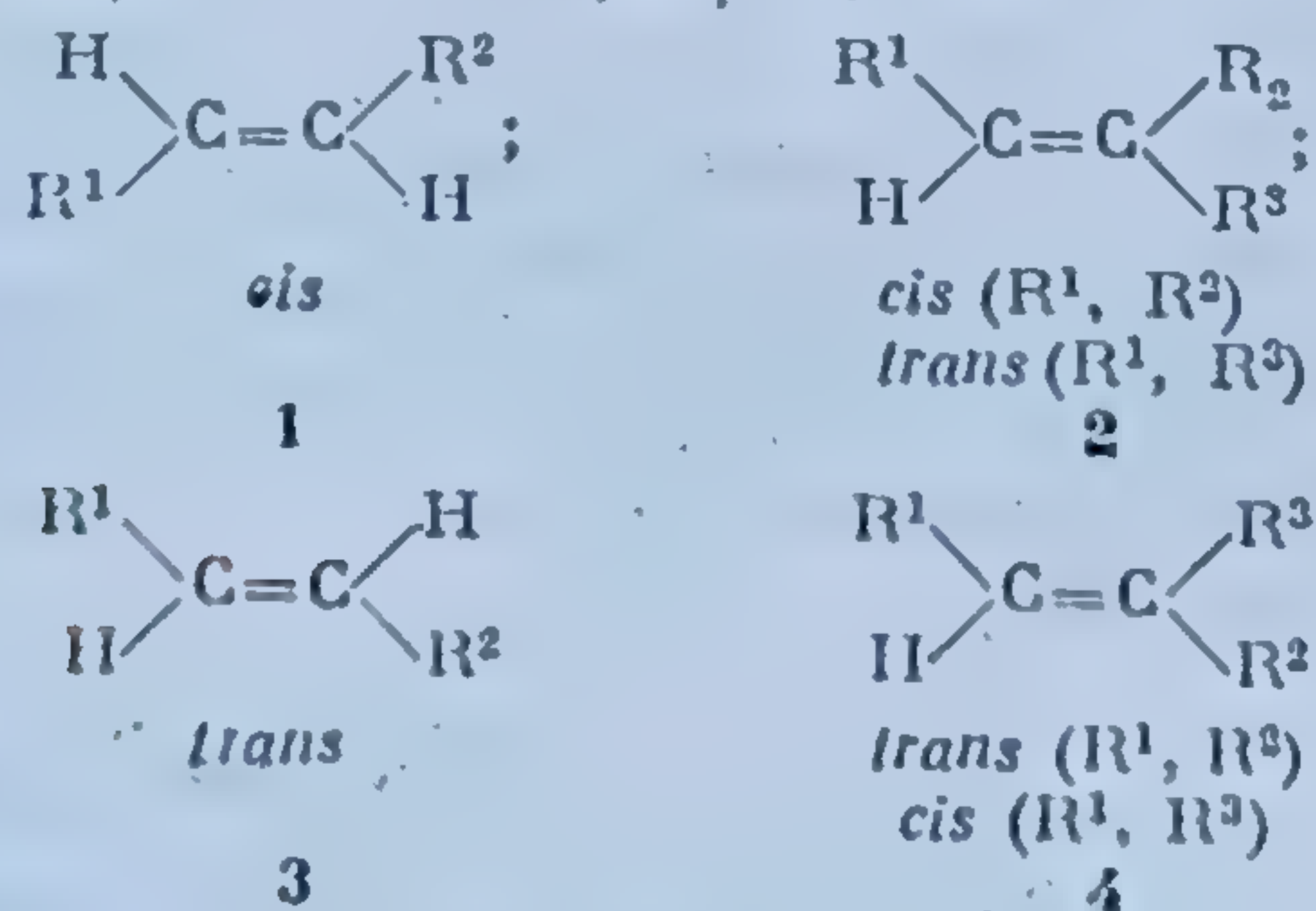


Fig. 4. Utilizarea sistemului *cis-trans* în desemnarea configurației alchenelor.

Astfel, este clar că 1 este izomerul *cis*, iar 3 este izomerul *trans*. În cazul alchenelor trisubstituite, folosirea sistemului *cis-trans* este ambiguă. Într-adevăr, 2 va fi izomerul *cis* și 4 va fi izomerul *trans* numai dacă se definește configurația în raport cu grupele R^1 și R^2 . În caz contrar, desemnările se pot inversa. O situație similară este întâlnită și în cazul folosirii prefixelor *sin* și *anti* (fig. 5). Stereochimia aldoximelor este desem-

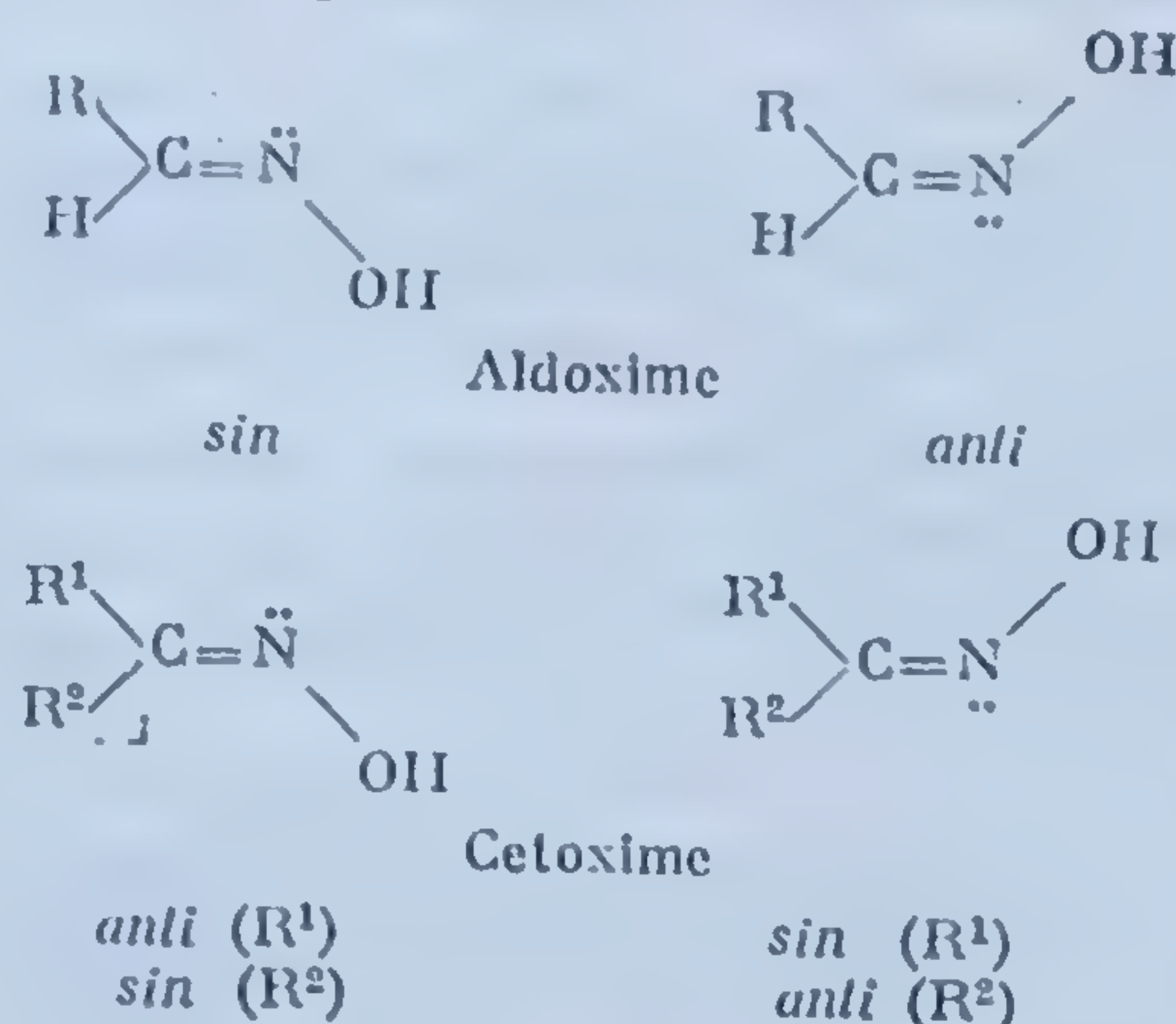


Fig. 5. Utilizarea sistemului *sin-anti* în desemnarea configurației oximelor.

nată drept *sin* dacă grupa OH este de aceeași parte cu atomul de hidrogen legat de atomul de carbon, în caz contrar, aldoxima va avea configurația *anti*. La celoxime cu grupele R diferite, folosirea sistemului *sin-anti* este ambiguă. Folosirea sistemelor tradiționale de desemnare a configurației devine în multe cazuri imposibilă, ca în cazul alchenelor tetrasubstituite cu substituenți diferiți $R^1R^2C=CR^3R^4$. S-a propus (Blackwood ș.a., 1968) un sistem nou, lipsit de ambiguități, bazat pe regula secvenței Cahn-Ingold-Prelog, cunoscut ca sistemul ZE. Regulile pentru desemnarea configurației Z sau configurației E sunt următoarele:

(a) pentru fiecare dublă legătură ce trebuie descrisă configurativ se determină care dintre cele două grupe atașate la fiecare dintre atomii dublu legați au prioritatea cea mai înaltă, potrivit regulei secvenței Cahn-Ingold-Prelog;

(b) aceea configurație în care cele două grupe de rang cel mai mare sunt de aceeași parte a dublei legături este desemnată drept Z; aceea configurație în care cele două grupe sunt pe părți opuse este E. În fig. 6 este indicată aplicarea acestui sistem.

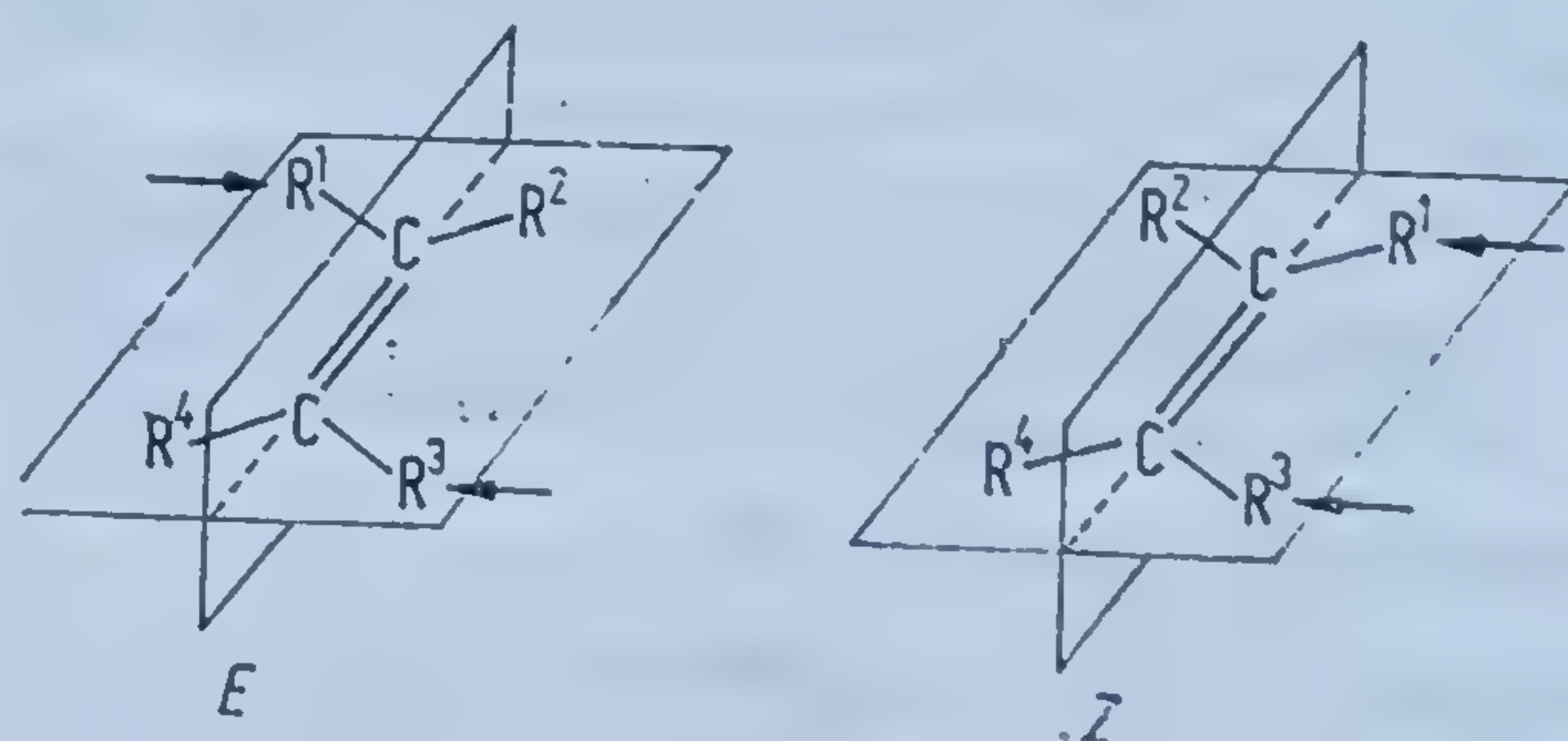
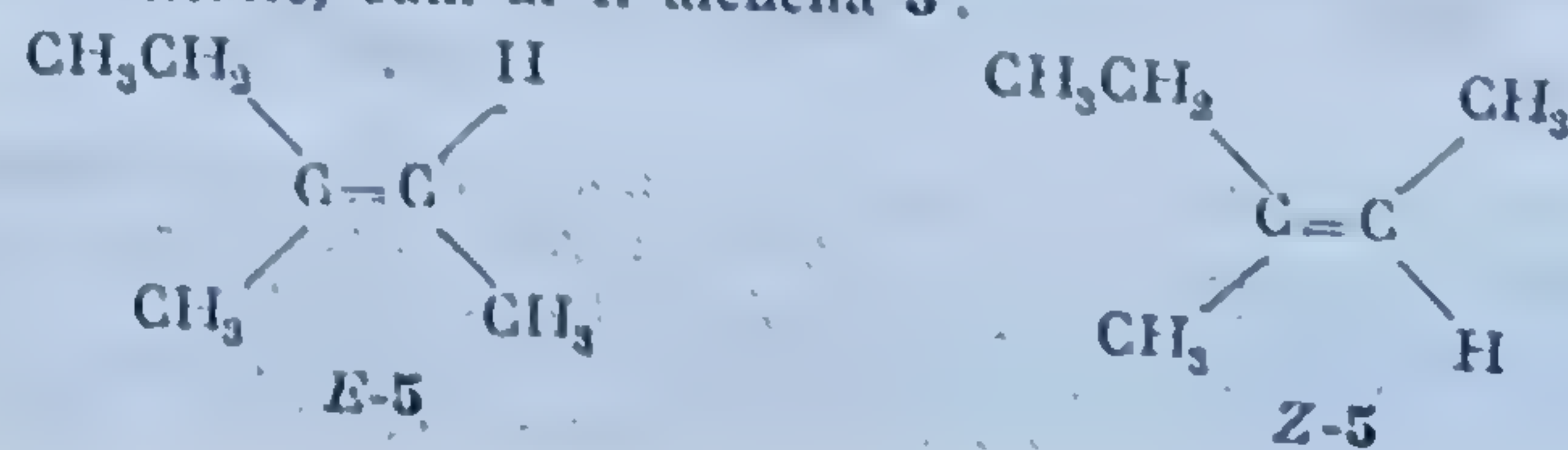


Fig. 6. Sistemul ZE. Descreșterea rangului substituenților $R^1 > R^2 > R^3 > R^4$ (se consideră R^1 și R^2).

Avantajele convenției ZE sunt evidente:

a) elimină ambiguitatea desemnării configurației alchenelor trisubstituite, cum ar fi alchena 5:

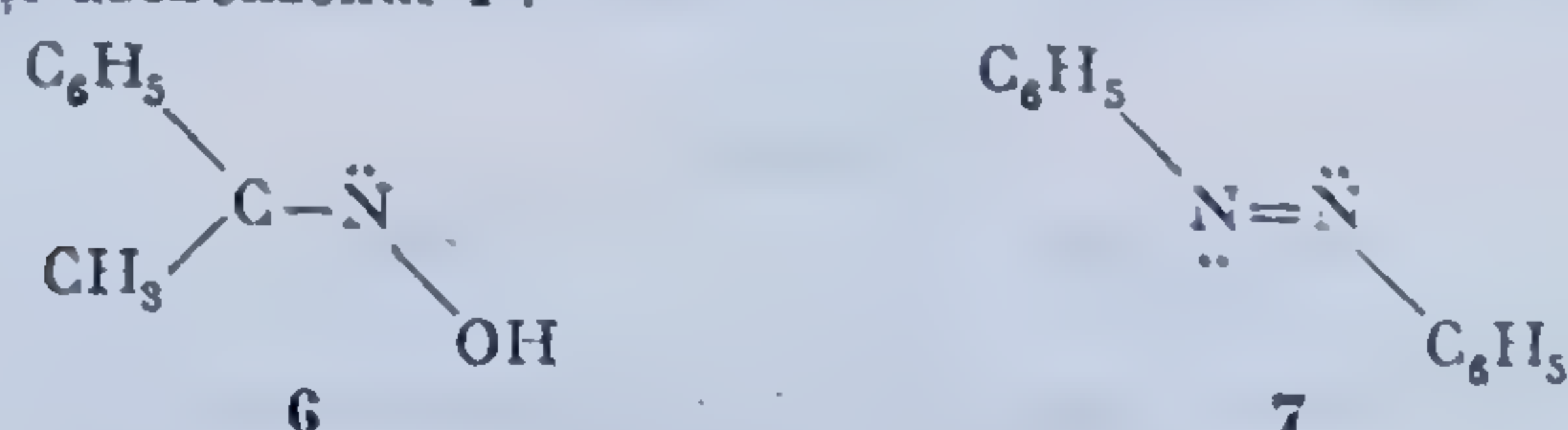


Tabelul 1

	HOOOC-CH=CH-COOH	MeOOC-CH=CH-COOMe	PhCH=CHPh	PhCH=CHCOOH
p.t. Z(cis)	130°C	-8,4°C	10°C	68°C
E(trans)	300°C	+101°C	125°C	130°C

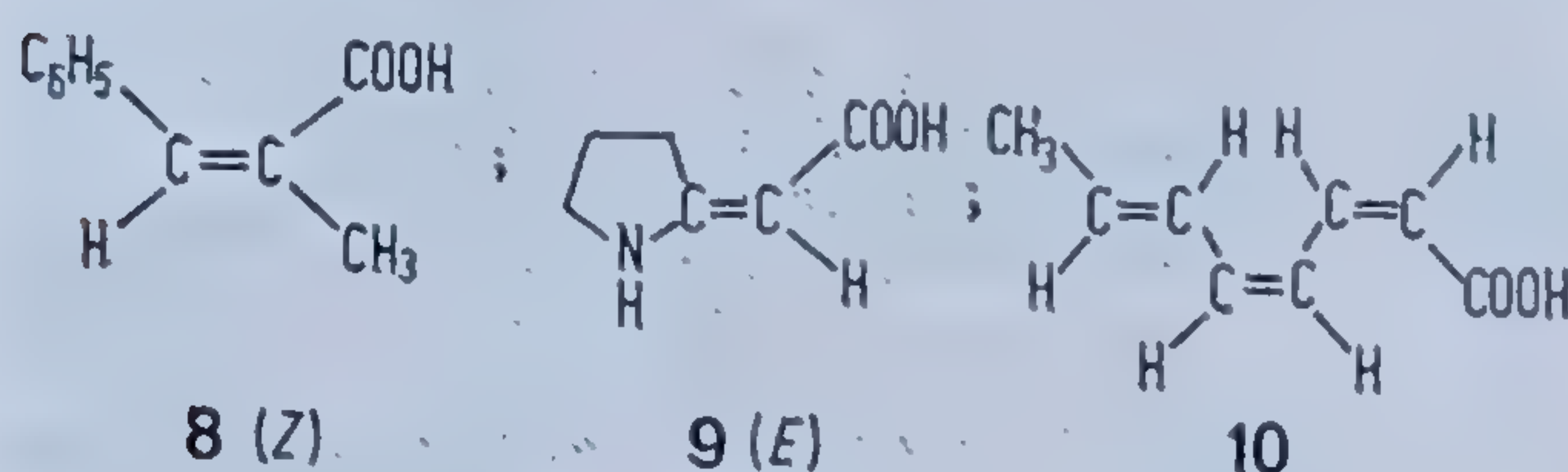
Secvența liganzilor dublei legături este Et > Me > H, astfel că se poate atribui fără ambiguitate configurația fiecărui izomer. În cazul folosirii sistemului *cis-trans*, alchena E-5 a fost desemnată în literatură fie drept *trans* (indicarea formei catenei cele mai lungi), fie drept *cis* (indicarea poziției celor doi substituenți identici);

b) poate fi aplicată deopotrivă pentru desemnarea configurației dublelor legături carbon-carbon, cît și în desemnarea configurației dublelor legături hetero-atomice. Astfel, cetoxima 6 are configurația E (Ph > Me); aceeași configurație o are și azobenzenul 7:



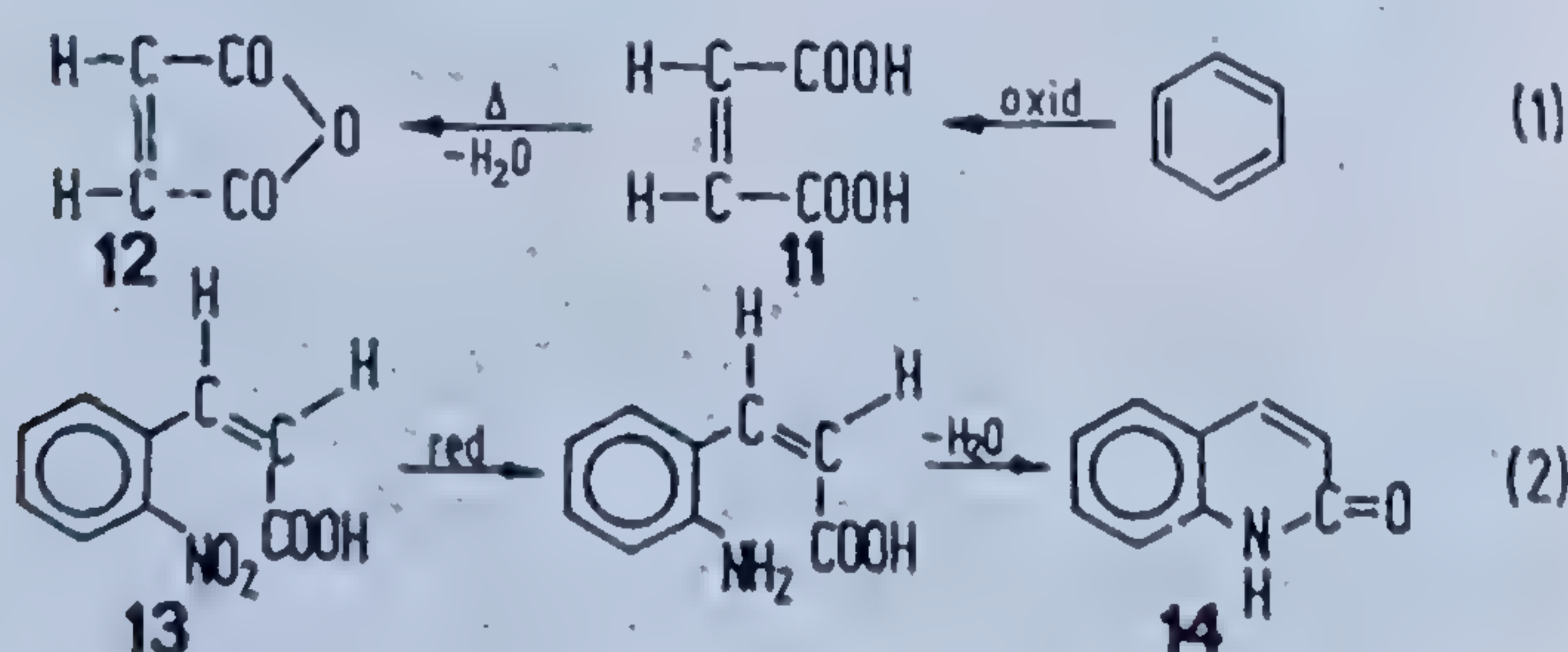
c) permite desemnarea configurativă a alchenelor tetrasubstituite cu toți substituenții diferiți între ei, pentru care nu existau reguli de desemnare a configurației în literatura mai veche.

d) permite indicarea fără ambiguități a geometriei fiecărui duble legături din compușii polienici, cum ar fi compusul 10, care va fi denumit: acid 2(E)4(Z)6(Z)-octatrienoic. Alte exemple de aplicare a acestei convenții:



Utilizarea regulii secvenței în desemnarea d. compușilor nesaturați a fost propusă și de Cahn, Ingold și Prelog (1966). Ei au propus drept simboluri stereochemice „*seccis*” (pentru Z) și „*sectrans*” (pentru E). Convenția ZE este însă preferată. Pentru alchenele disubstituite, ca și pentru compușii ciclici, sistemul *cis-trans* continuă să se utilizeze.

Determinarea configurației alchenelor se poate face prin metode chimice sau prin metode fizice. Prima dintre aceste metode are la bază corelarea structurii izomerului Z (*cis*), fie prin metodele de obținere a acestuia, fie prin reacțiile pe care le dă, cu un compus ciclic, ca în exemplele (1) și (2):



Acidul maleic 11 (Z) trebuie să aibă configurația indicată pentru că se poate obține dintr-un compus ciclic (benzenul) și se transformă într-o anhidridă ciclică 12. Acidul o-nitrocinamic 13 este izomerul Z(*cis*), putînd fi transformat în carbostiril (14). Cunoașterea stereochemiei reacțiilor de gene-

rare a alchenelor respective constituie, de asemenea, un argument în atribuirea configurației acestora. Aplicarea metodelor fizice este posibilă ținînd seama că cei doi diastereomeri pot diferi net între ei prin proprietățile lor fizice. Sînt de menționat: **Solubilitatea.** Izomerul cel mai simetric se topește cel mai sus și este și cel mai puțin solubil. Pentru alchenele disubstituite, izomerul E (*trans*) este de regulă mult mai puțin solubil decît *cis* (Z), ceea ce permite separarea amestecurilor celor doi diastereomeri. Astfel, la 25°C, 100 ml apă dizolvă 78,8 g acid maleic (Z), dar numai 0,63 g acid fumaric (E). **Punctele de topire** diferă pentru cei doi diastereomeri, după cum reiese din tabelul 1.

Diferența cea mai mare se observă la alchenele disubstituite RCH=CHR' în care R ≠ R', de simetrie înaltă, dar este semnificativă și pentru cele cu R = R' (v. Acid cinamic).

Momente de dipol. Se pot întîlni următoarele cazuri: a) Substituenții la cele două capete ale dublei legături au efecte electronice similare, fiind fie atrăgători, fie respingători de electroni. În acest caz, momentul electric global μ va rezulta prin însumarea momentelor electrice ale legăturilor C-R, pentru compusul Z (*cis*), dar prin scădere în cazul celuilalt izomer (fig. 7 A). Astfel, μ_Z > μ_E, pentru cazul particular în care alchena disubstituită are cei doi substituenți identici, R = R', μ_E = 0. Într-adevăr, pentru 1,2-dicloretenă, μ_Z = 1,80 D și μ_E = 0.

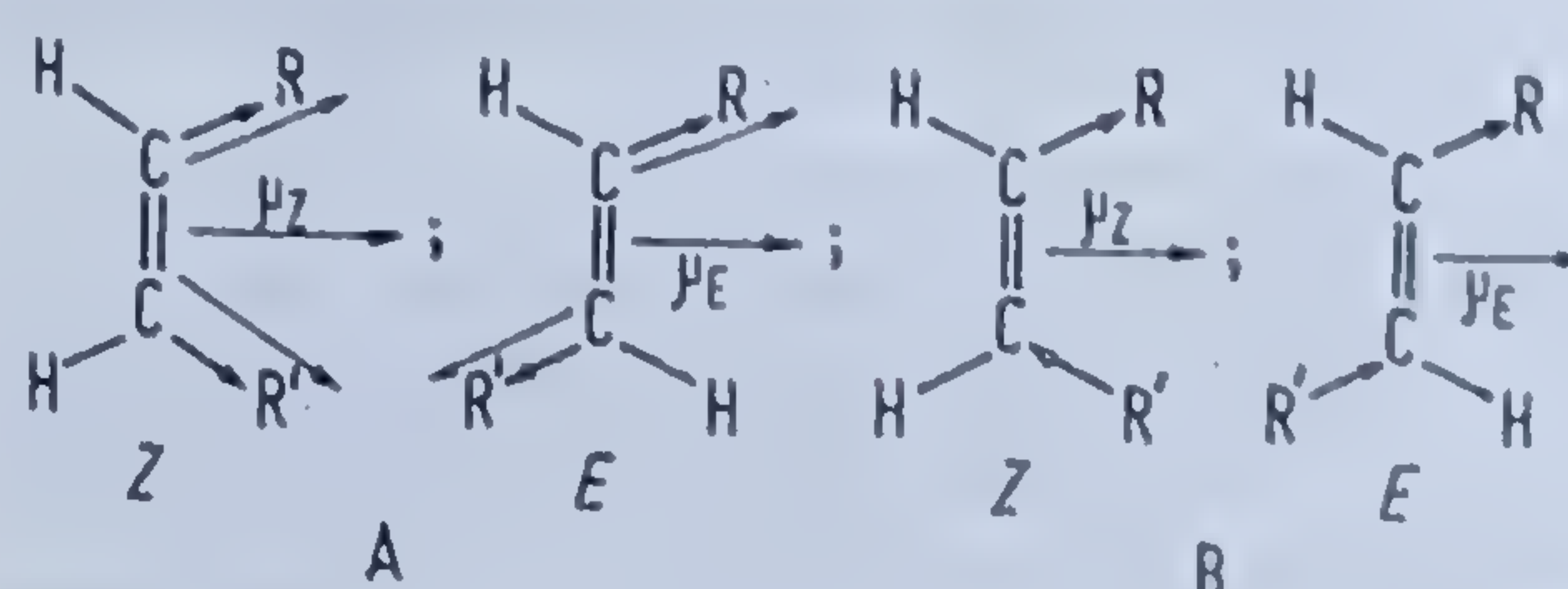
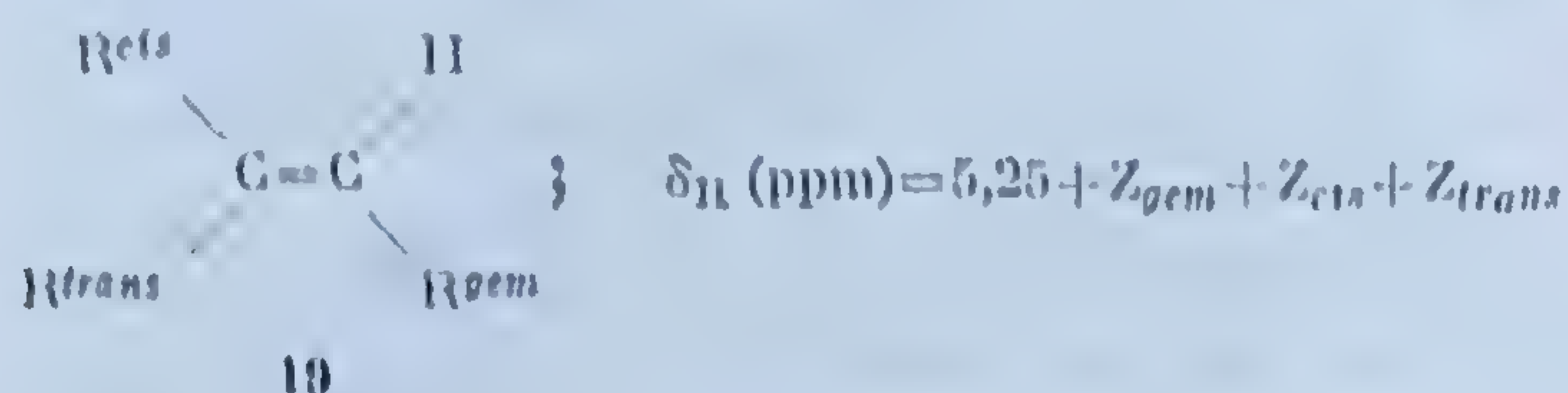


Fig. 7. Momente electrice globale la alchene disubstituite: A — substituenți cu efecte electronice similare; B — substituenți cu efecte electronice diferite.

b) Substituenții de la cele două capete ale dublei legături să aibă efecte electronice diferite (fig. 7B). În această situație, izomerul Z are momentul electric cel mai mic. Un exemplu îl constituie 1-clorpropena (R¹ = Cl — efect atrăgător de electroni, R² = CH₃ — efect respingător de electroni), pentru care valorile sînt: μ_Z = 1,71 D și μ_E = 1,93 D. Izomerul cu μ cel mai mare fierbe mai sus, are densitatea cea mai mare și indicele de refracție cel mai ridicat. **Spectrele UV-Viz.** Alchenele disubstituite E (*trans*) absorb la lungimi de undă mai mari decît izomerii Z corespunzători și au coeficienți de extincție cei mai mari. Mai mult, în cazul polienelor, aranjarea cisoidă a dublelor legături conjugate (ca în 15) este asociată cu lungimi de undă λ_{max} mai mari decît în cazul unei aranjări transoidale (de exemplu, 16). Prin comparare cu sisteme rigide (de exemplu, 15 și 16) se pot trage concluzii cu privire la echilibrurile conformaționale de tip (3), între *s-cis*-butadienă (17) și *s-trans*-butadienă (18):



Spectrele RMN. Deplasările chimice variază în funcție de anturajul protonilor, care este diferit în cei doi diastereomeri. Astfel, deplasarea chimică a protonului din alchena 19 este dată de o relație simplă:



în ordinea: $J_{\text{trans}} > J_{\text{cis}} > J_{\text{gem}}$, după cum rezultă din tabelul 1. **Spectrele IR** sînt, de asemenea, utile în determinarea configurației alchenelor de tip $\text{RCH}=\text{CHR}'$. Izomerii *trans* au vibrații $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ mai ridicate decît izomerii *cis* corespunzători. Același lucru este valabil și pentru poziția vibrației de valență $\text{C}-\text{X}$ antisimetrice (tabelul 2).

Pe lângă metodele enumerate, se mai folosesc spectrele de radiații X și difracția electronică etc.

Sinteze stereoselective de alchene. Alchenele pot fi obținute stereospecific prin reacții de eliminare, reacții de scindare a compușilor ciclici, adății la acetilene sau la poliene, prin

Tabelul 1

Constante de cuplaj J în alchene

Alchena	R	R'	Constanta de cuplaj (J , Hz)		
			$J_{\text{trans}}(J_{\text{ab}})$	$J_{\text{cis}}(J_{\text{ab}})$	$J_{\text{gem}}(J_{\text{ab}})$
$ \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H}_b \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_a \quad \text{H}_c \end{array} $ $\text{RCH}=\text{CHR}'$	Me	—	16,8	10	2,1
	Ph	—	18	11	1,3
	COOR	—	17,2	10	1,7
	F	—	12,7	4,7	3,2
	Br	—	15,2	7,1	1,8
	F	F	9,5	2,0	—
	Cl	Cl	12,1	5,3	—
	R	OR	12,3	6,5	—
	COOMe	Me	15,5	11,4	—
	Ph	COOH	15,8	12,3	—

Tabelul 2

Date spectrale IR pentru alchene disubstituite

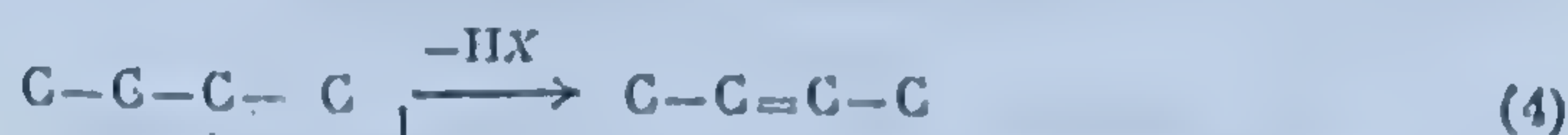
Alchena	Tipul vibrației	Banda IR; intensitatea
$ \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	ν_{CH}	3010—3030 cm^{-1} I
	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	3045 (în ciclo-pentenă) 3022 (în ciclo-hexenă) 1635—1662 cm^{-1} m 1566 (în ciclo-butenă) 1612 (în ciclo-pentenă) 1656 (în ciclo-hexenă)
	γ_{CH} (deformație în afara planului)	675—730 cm^{-1} m-l
	ν_{CH} $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ν_{CH}	3010—3030 cm^{-1} I 1668—1678 cm^{-1} s-m 965—980 cm^{-1} I
$ \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{R}' \end{array} $		

În care, 5,25 corespunde deplasării chimice observată pentru etenă, Z_{gem} , Z_{cis} și Z_{trans} sînt constante de substituent, care depind de orientarea acestuia față de protonul alchene. În determinarea configurației unei alchene, pe lângă deplasările chimice sînt importante și constantele de cuplaj, J , care descreșc

reacții de condensare, precum și prin izomerizări și transpoziții.

— **Reacții de eliminare** (v. și *Eliminare, reacții de ~*). Acestea pot fi: eliminări de hidracid și reacții similare, debromurarea dibrom derivaților vicinali, reacții de piroliză, diverse alte tipuri de eliminări.

a) Eliminarea de hidracid și eliminări înrudite (de exemplu, din săruri cuaternare de amoniu, eliminare Hoffmann) este supusă altor reguli de orientare, ea putînd fi eliminare Zaitsev (4) sau eliminare Hoffmann (5):

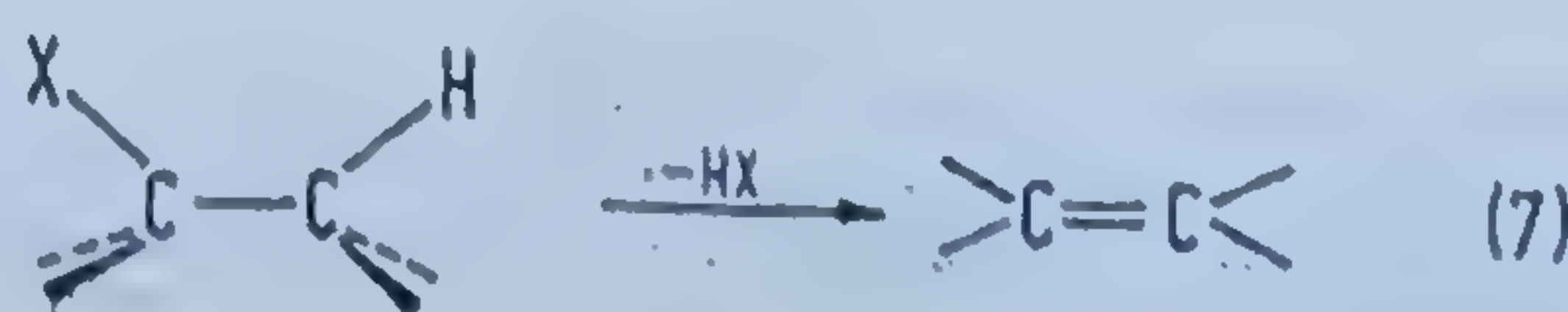


$\text{X} = \text{halogen, eliminare Zaitsev}$

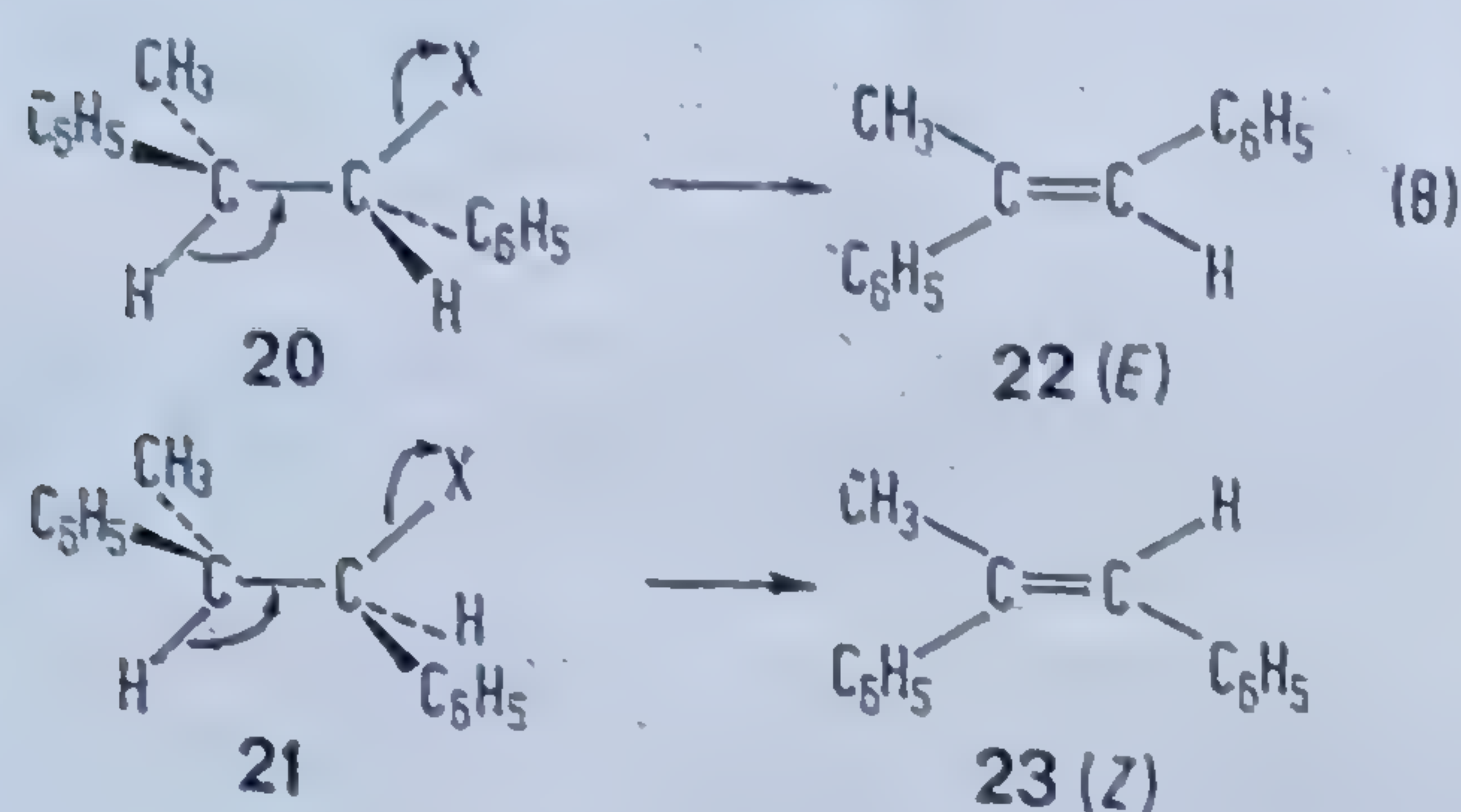


$\text{X} = \text{NR}_3, \text{SR}_2, \text{eliminare Hoffmann}$

cît și unei anumite stereochimii, depinzînd de mecanismul eliminării (v. *Eliminare, reacții de ~*). În principiu, eliminarea poate decurge *anti* (6) sau *sin* (7), prima dintre acestea fiind preferată:

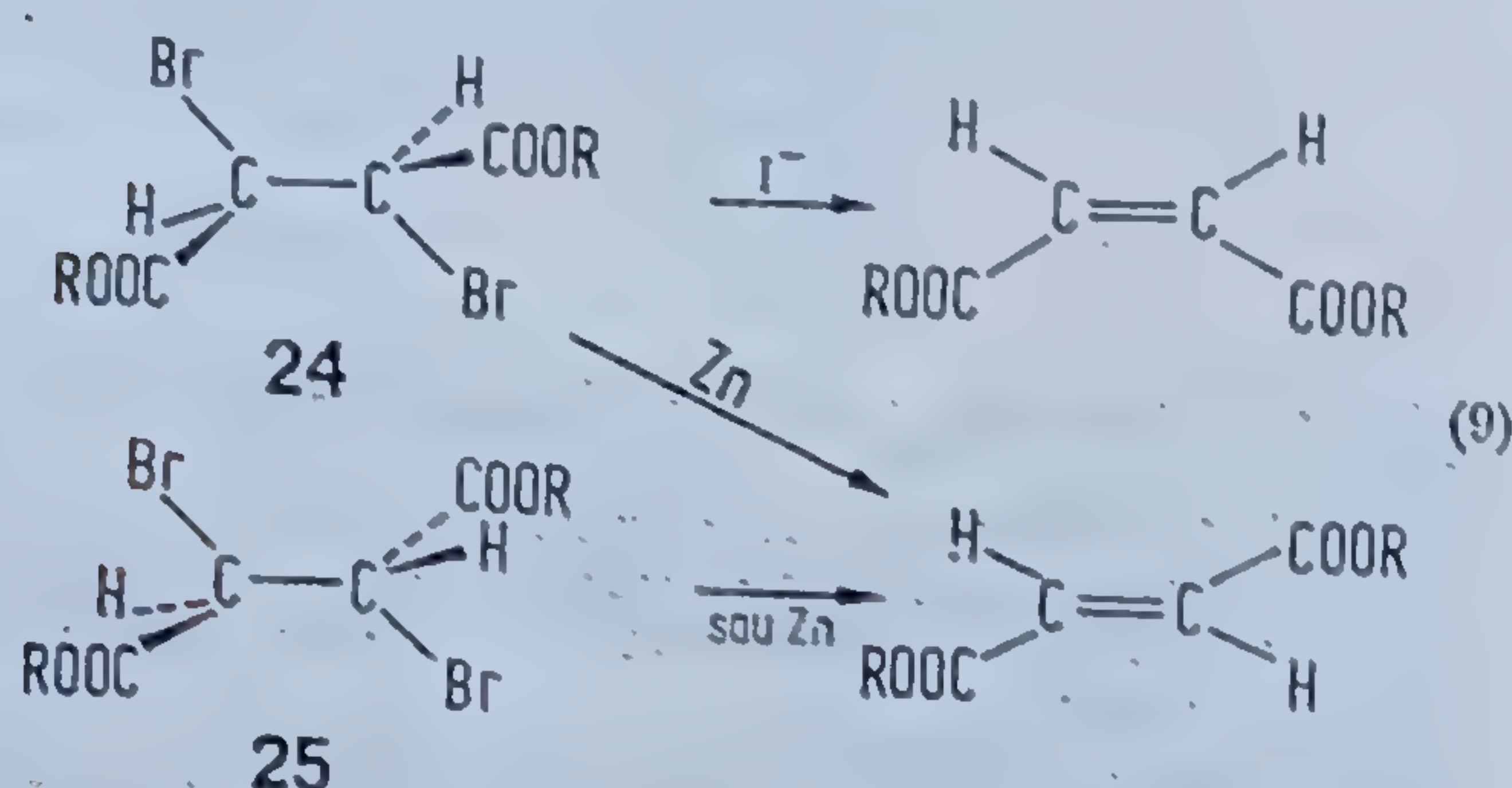


Prin alegerea substratului corespunzător, se poate obține după dorință fie alchena *E*, fie diastereomerul ei *Z*:

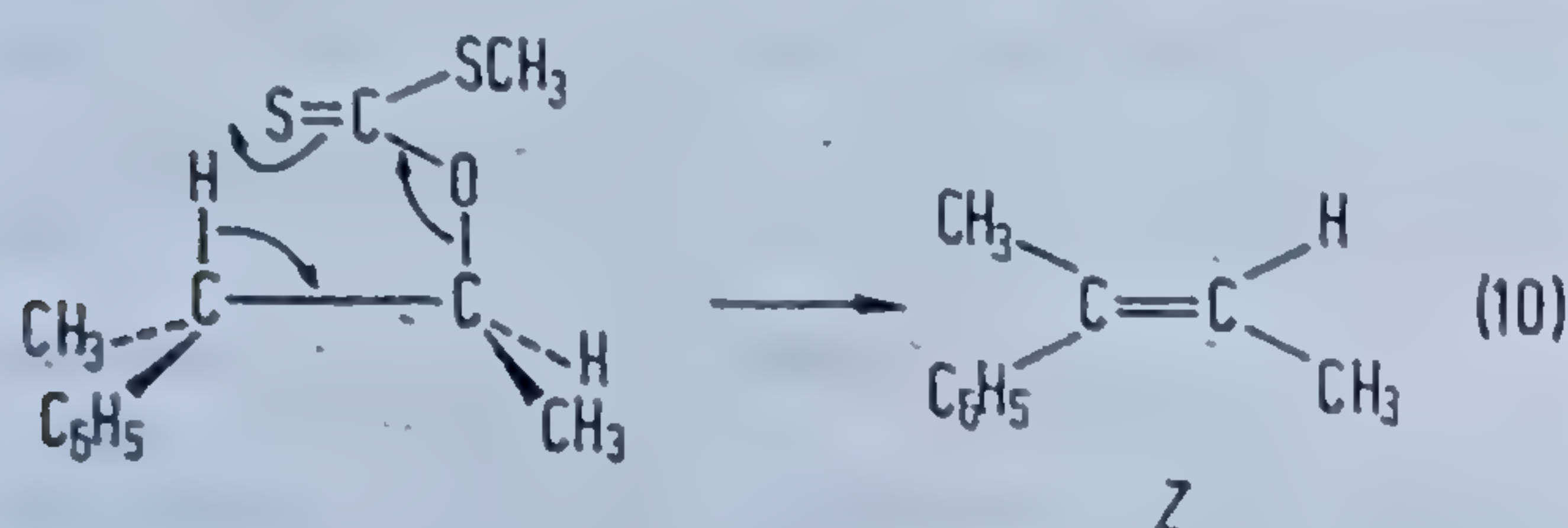


Eliminarea *sin* poate fi o componentă importantă a eliminării în caz că *X* este o grupă „oniu” (R_3N , R_2S) și eliminarea se face cu o bază puternică de tipul *t*-butoxidului de potasiu într-un solvent nepolar. Ea joacă un rol important în eliminările din compuși biciclici de tipul norbornanului sau din ciclopropani și ciclobutani;

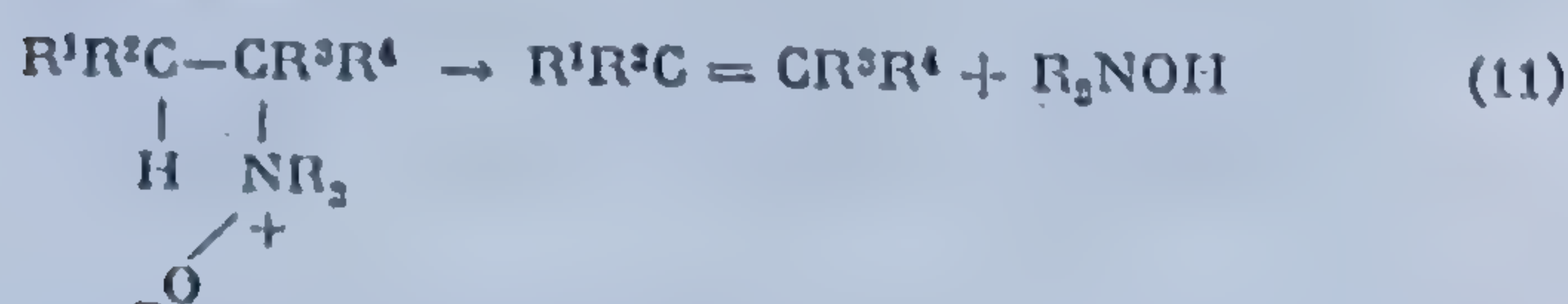
b) Debromurarea derivaților dibromurați vicinali se poate face cu zinc, cind rezultă alchena cea mai stabilă (de regulă, reacție *trans*-specifică), sau cu reactivi avind afinitate pentru ionul de halogen pozitiv (de exemplu, ionul de iod, I^-), cind eliminarea este *anti*:



c) Reacții de piroliză. Toate pirolizele sînt eliminări *sin*, decurgînd printr-o stare de tranziție ciclică. Este cunoscută astfel reacția Clugav (piroliza xantogenaților):

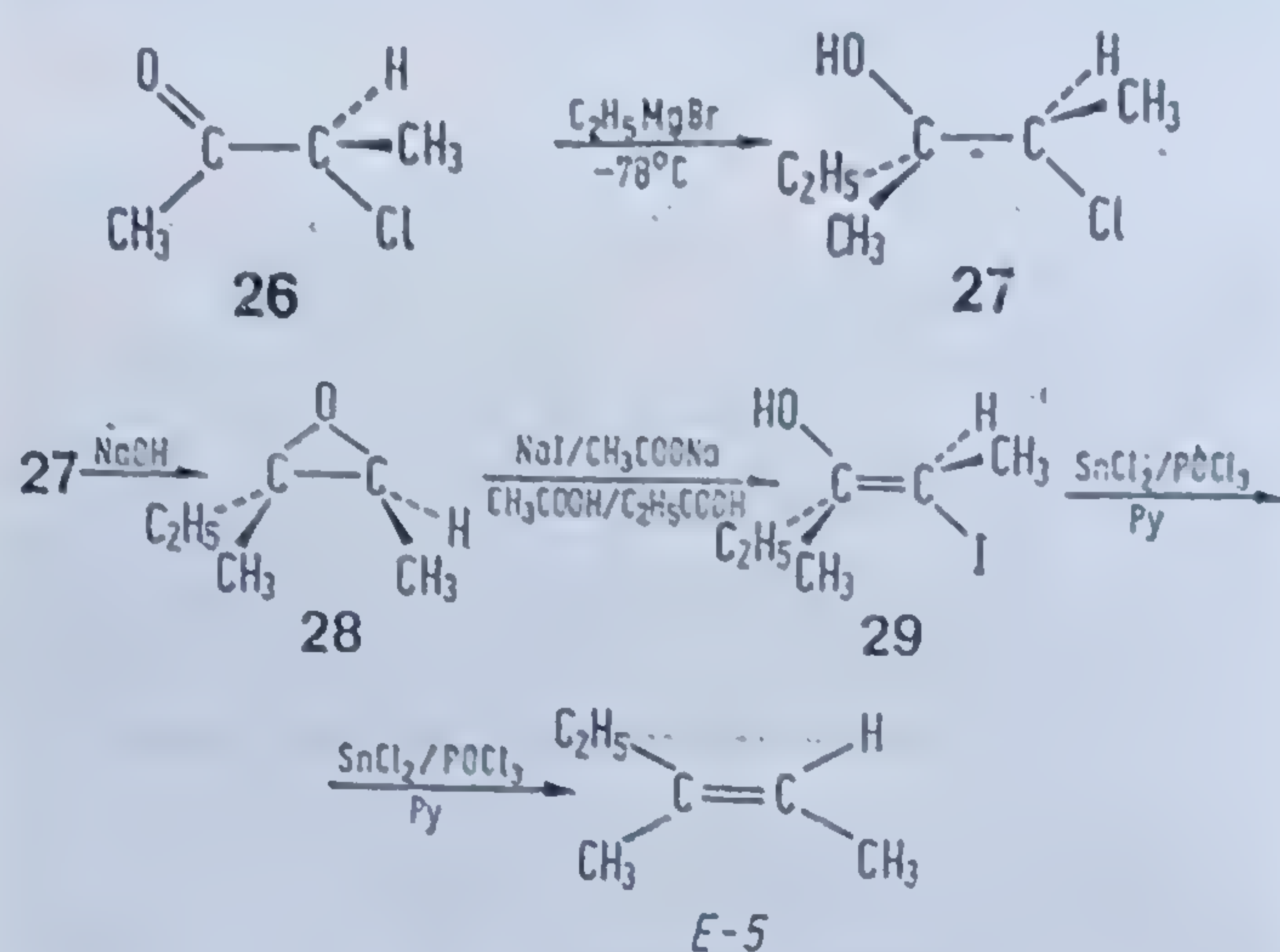


O aceeași stereochemie o prezintă și piroliza esterilor sau aminoxizilor:



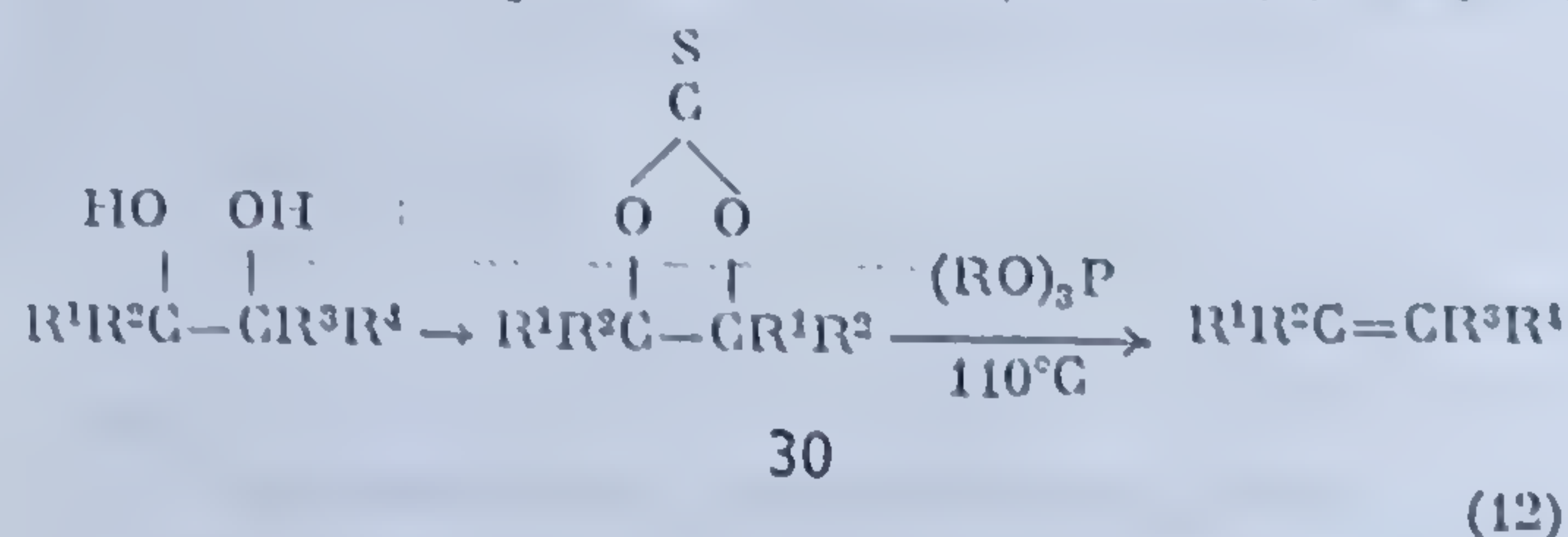
d) Eliminări speciale. Dintre acestea sînt menționate numai reacția Cornforth (1959), care a fost elaborată pentru sinteza *all-trans*-squalenului. Reacția se bazează pe mai multe reacții stereospecifice, dintre care prima implică adăla stereo-

specifică la temperaturi joase a reactivilor Grignard la cetone:

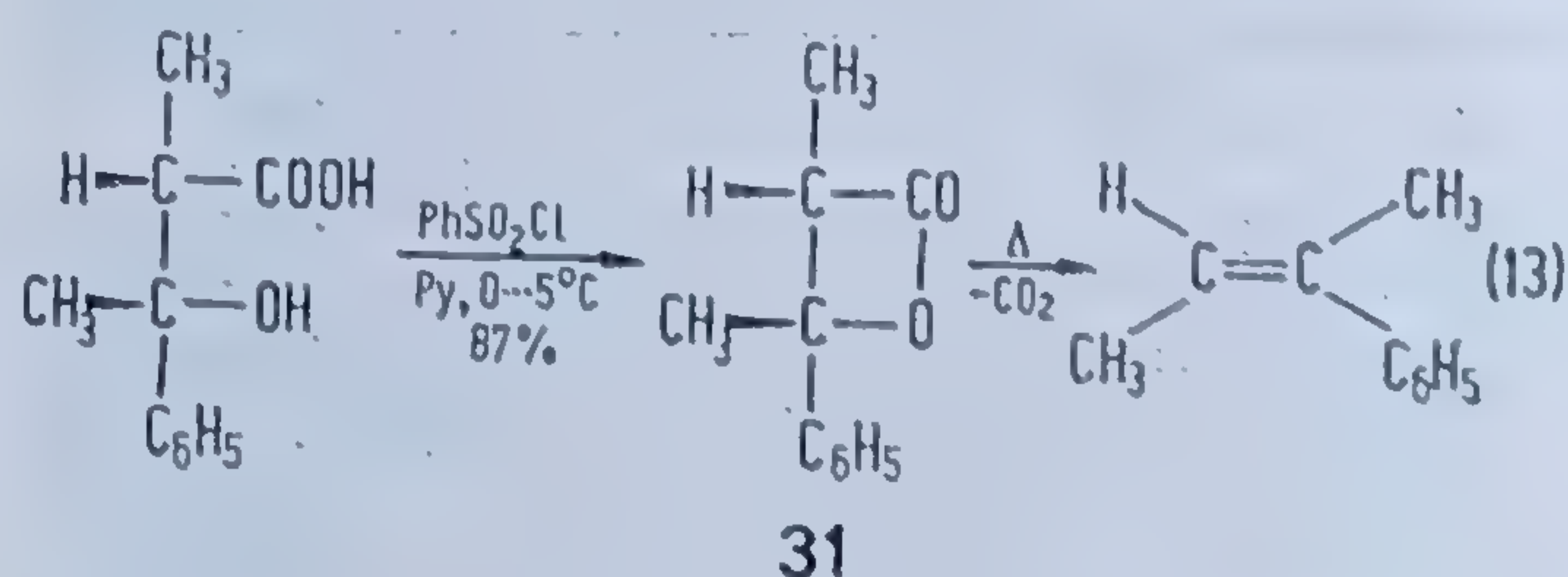


Dacă în secvența acestor reacții se pornește de la 2-clorpen-tan-3-onă care se tratează cu bromură de metil-magneziu se obține în final izomerul *Z*-5.

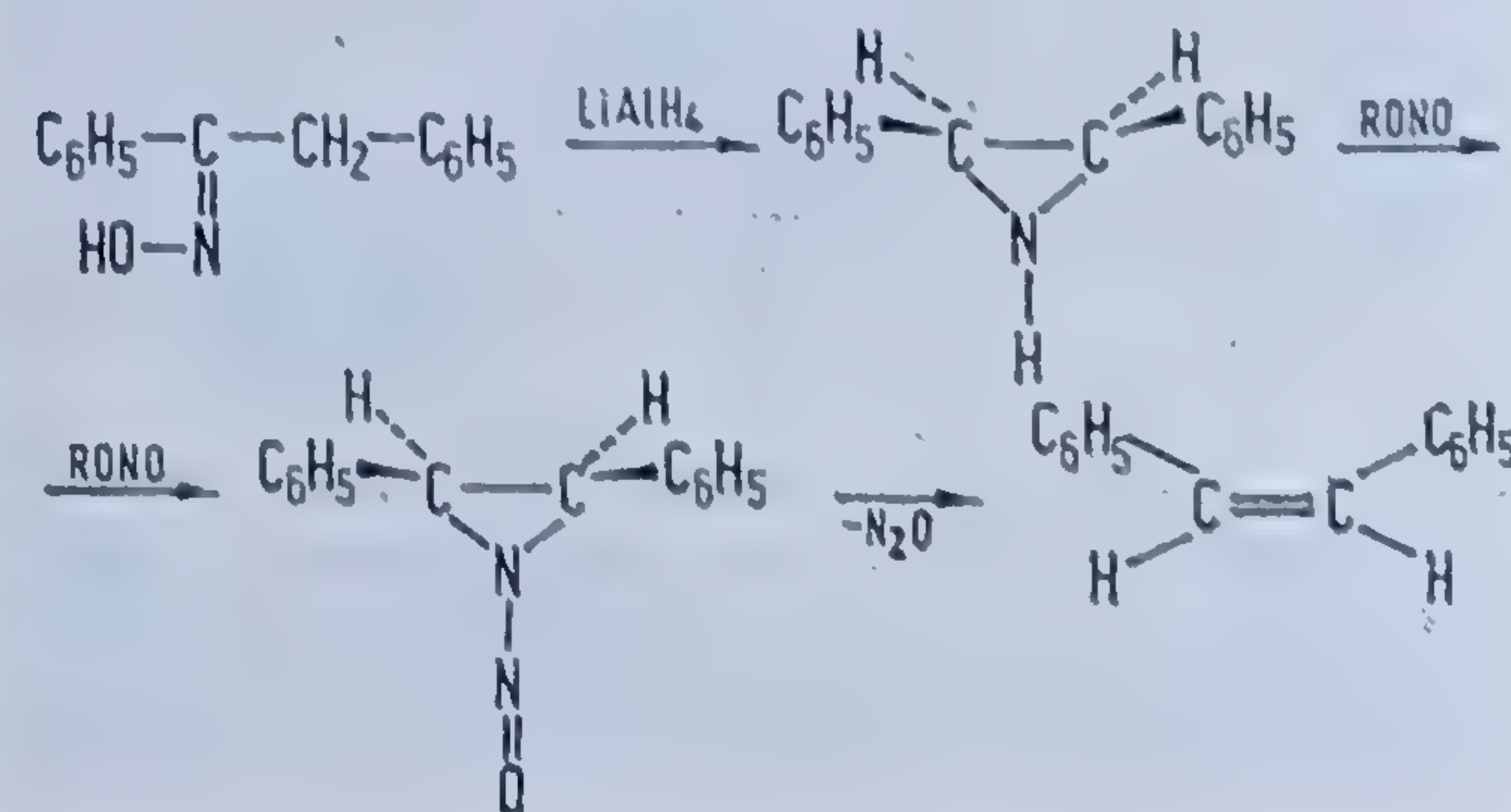
— *Scindări de compuși ciclici*. Pot fi privite drept eliminări *sin*, care implică formarea intermediară a unui compus ciclic. Astfel, se poate realiza eliminarea a două grupe hidroxil dintr-un 1,2-diol prin intermediul unui tioncarbonat 30:



Eliminarea β a unei grupe carboxil și unei grupe hidroxil dintr-un β -hidroxiacid se poate face prin intermediul unei β -lactone:



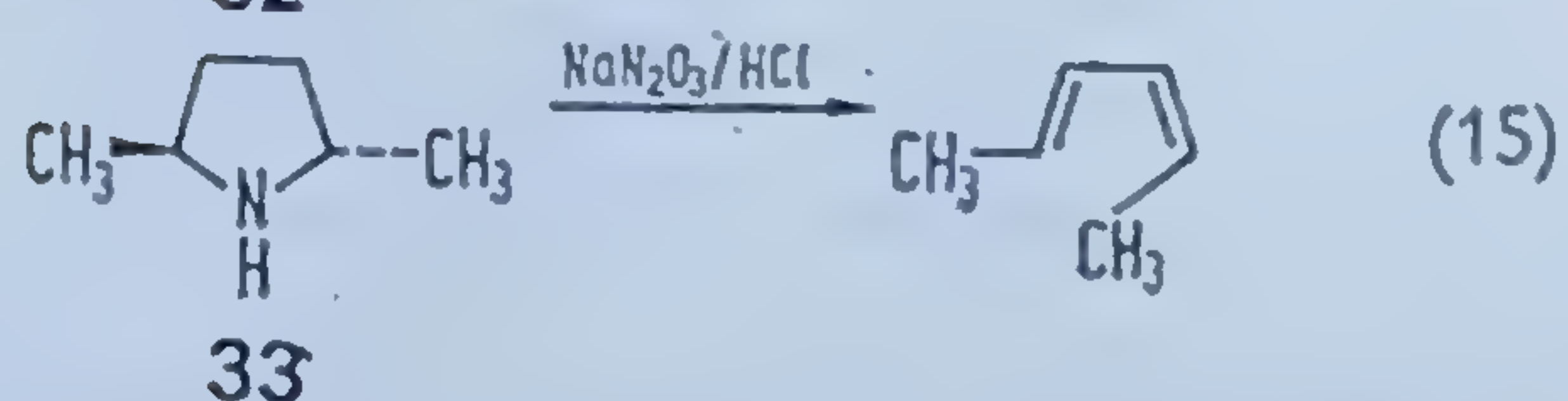
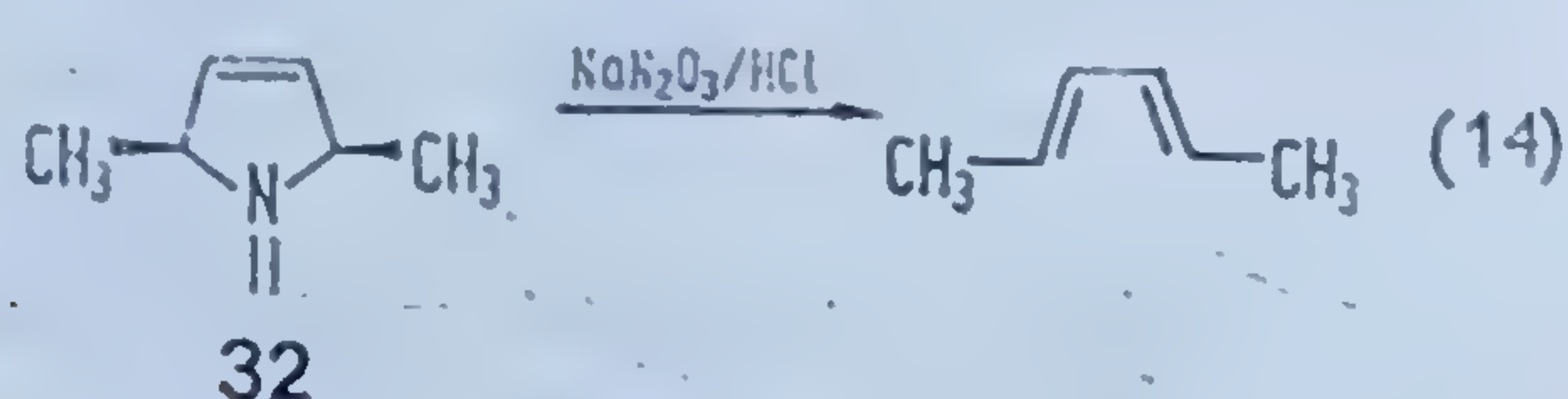
Sînt menționate desaminările aziridinelor, accesibile astăzi pe mai multe căi, de exemplu, prin reducerea cu hidruș de litiu-aluminiu a oximelor:



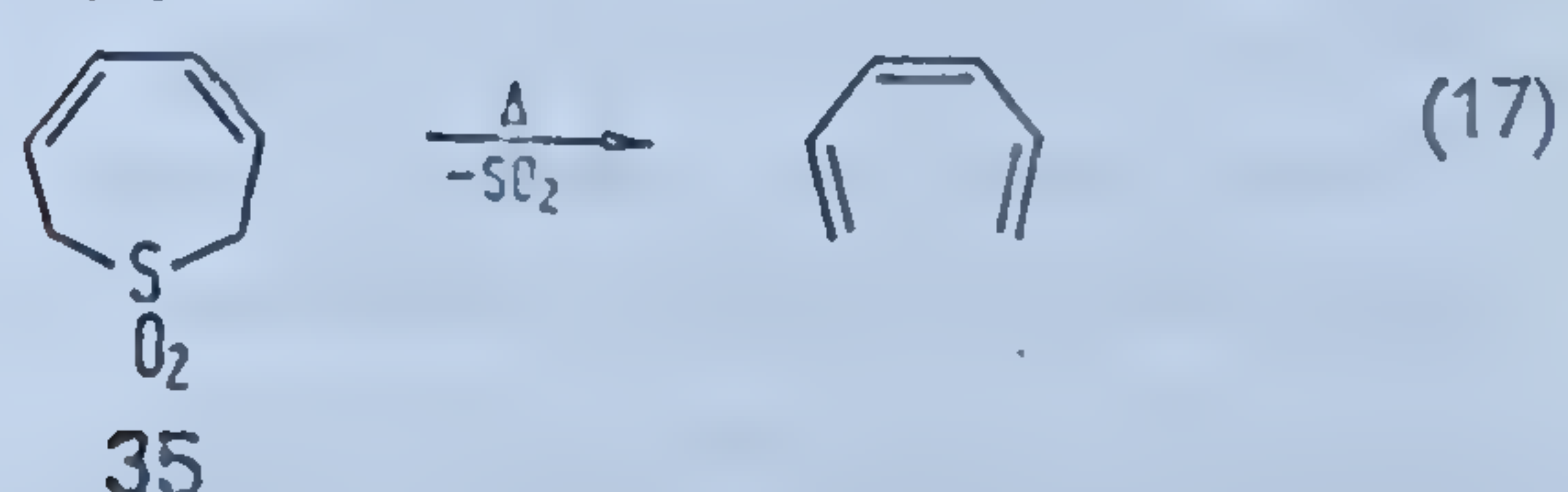
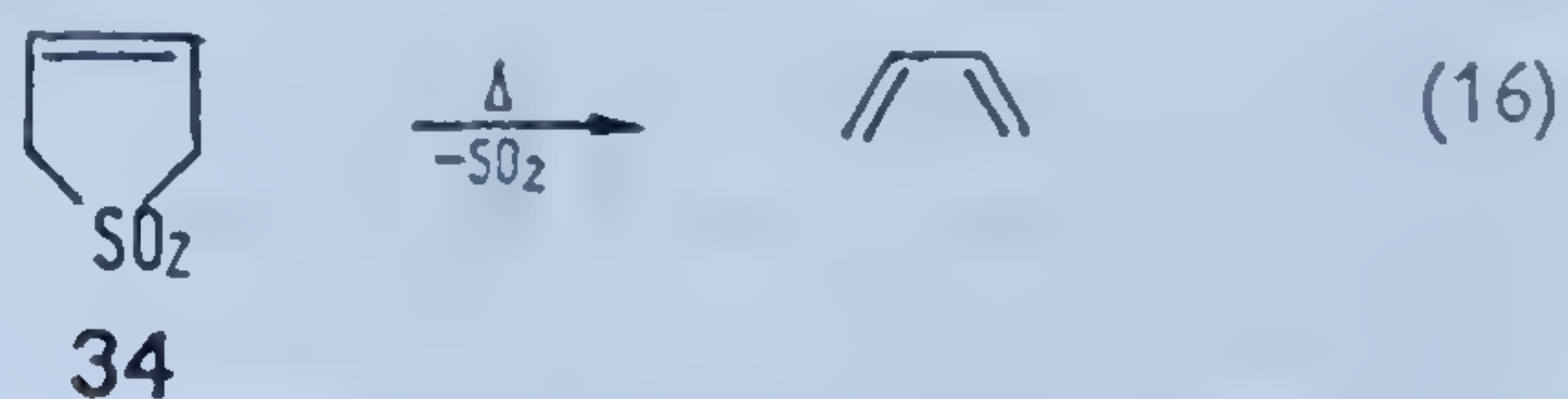
Descompunerea episulfonelor poate prezenta interes în sensul că acestea pot fi obținute din diazoalcani:



Prin această metodă se obțin de regulă diastereomerii stabili (de exemplu, din fenildiazometan rezultă *trans*-stilben practic lipsit de izomerul *cis*). Desaminarea 3-pirolinelor 32 și 33 decurge stereospecific:

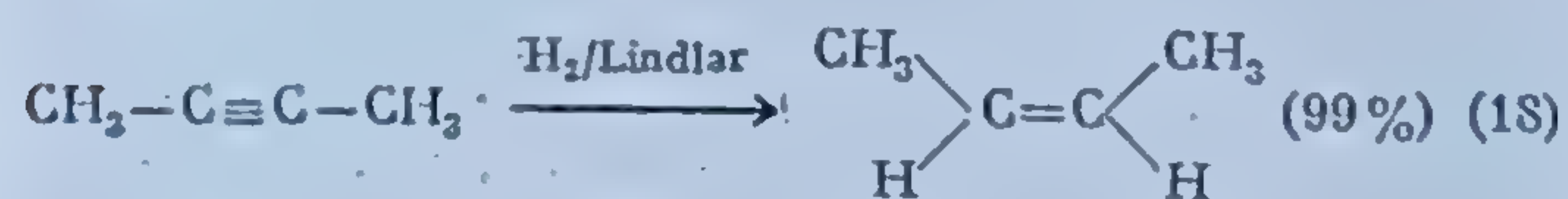


Înrudite cu reacțiile (14) — (15) sînt descompunerile 2,5-dihidrotiofen-1,1-dioxizilor 34 și a 2,7-dihidrotiepin-1,1-dioxizilor 35:

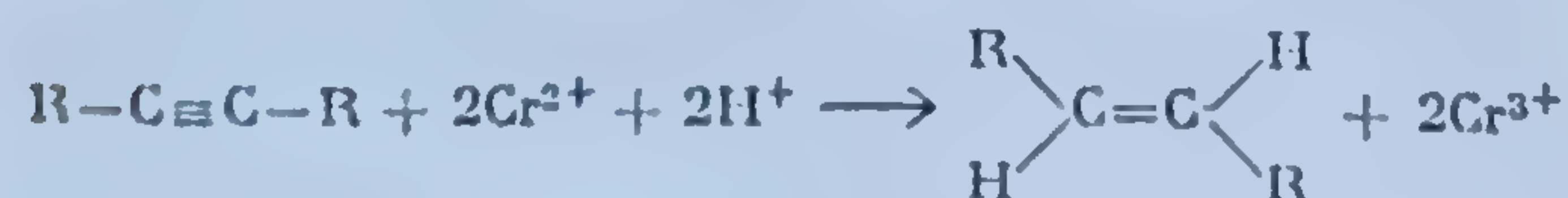


Reacțiile de acest tip, implicînd ruperea concertată a două legături pornind de la un același atom (în reacția (16) de exemplu, de la atomul de sulf) au fost denumite de Woodward și Hoffmann (1970) drept reacții *cheletropice*.

— *Adiții la acetilene*. Funcție de reactant, se pot obține alchene *cis* sau alchene *trans*. Astfel, prin hidrogenare catalitică, folosind catalizator Lindlar, se obțin alchene *cis*:

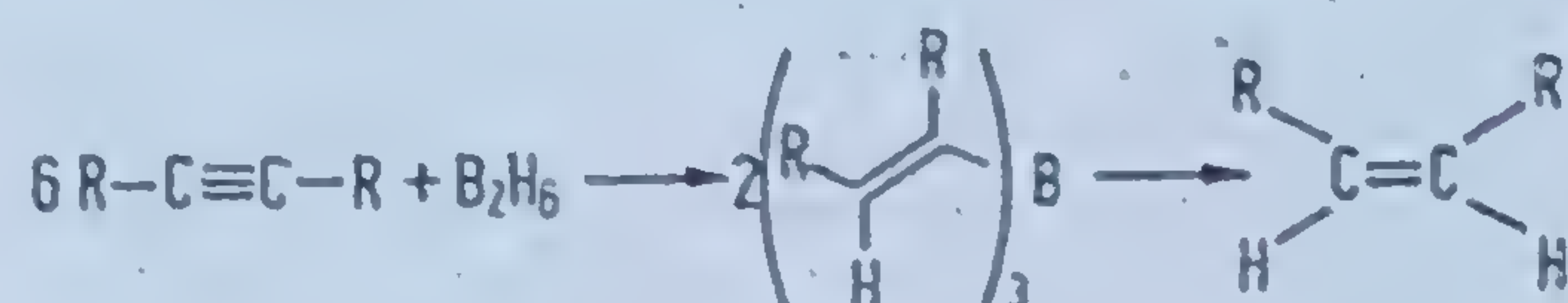


În procesul (18), pe lângă *cis*-2-butenă (99%) se obțin urme din izomerul *trans*, 1-butenă și *n*-butan. *cis*-Alchene mai rezultă și în hidrogenarea acetilenelor cu complecși de iridiu. Reducerea acetilenelor cu sodiu în amoniac dă însă alchenă *trans*. Aceeași stereochimie are și reducerea acetilenelor cu sulfat de Cr(II):

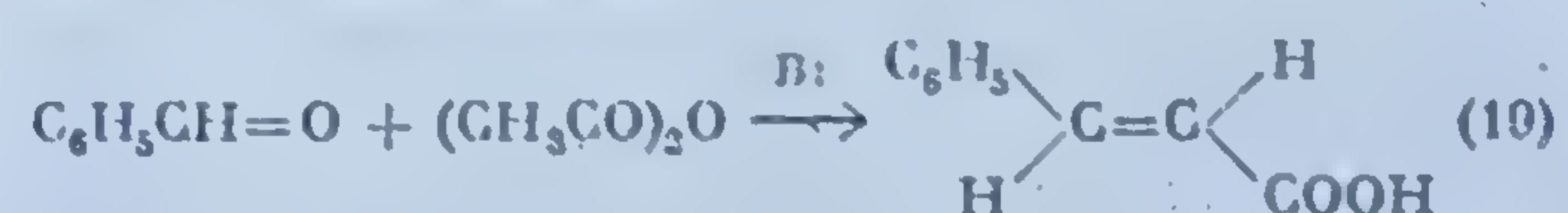


Acetilenele pot fi transformate în *trans*-alchene și la tratare cu hidruură de litiu-aluminiu. Drept produs secundar se formează și alene. *cis*-Alchene rezultă și la tratarea acetilenelor cu

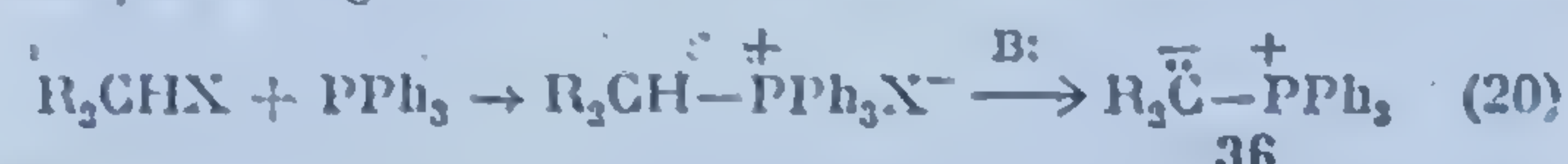
diboran.



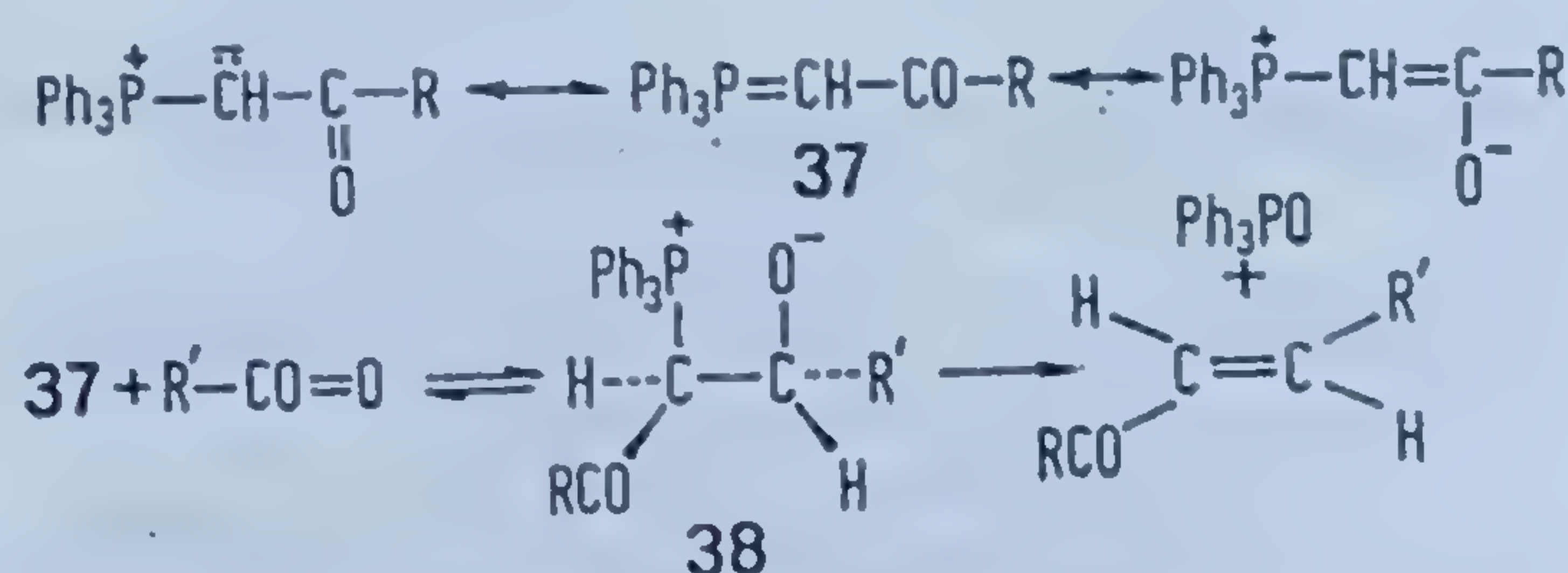
— *Reacții de condensare*. Dintre reacțiile de condensare, condensările de tip crotonic dau produsul de condensare *trans*. Astfel, în reacții de tip Perkin rezultă acidul cinamic (*trans*) și nu acid alocinamic (*cis*):



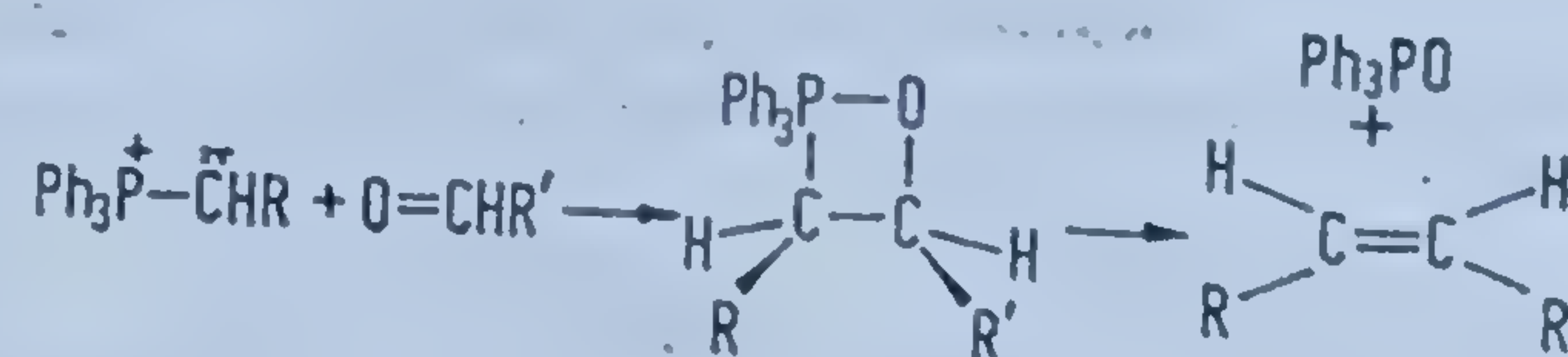
O importanță deosebită în sinteze de alchene o prezintă reacția Wittig:



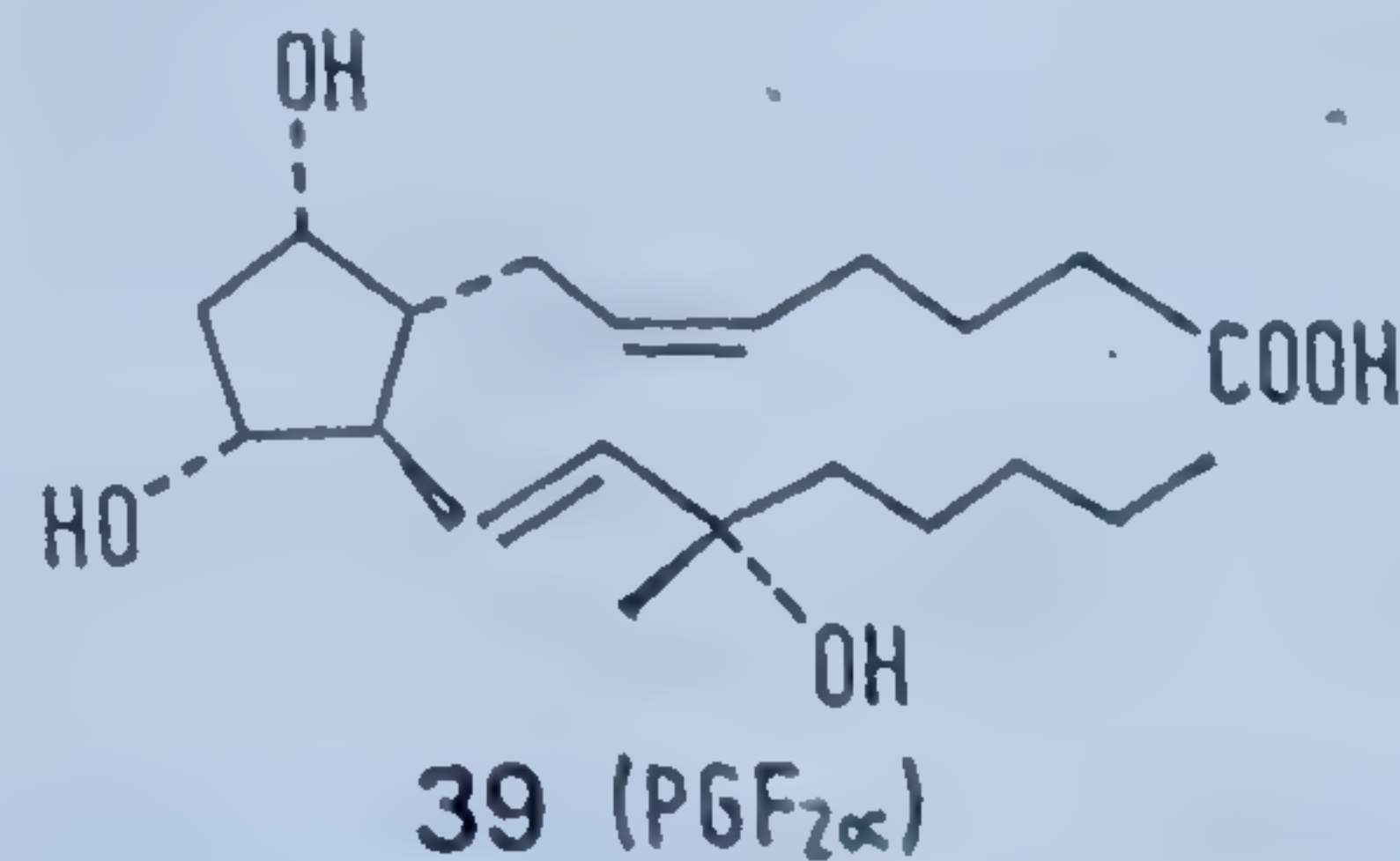
Stereochimia reacției Wittig depinde de stabilitatea ilidei 36. Cu ilide stabilizate, cum este ilida 37, stabilizată prin conjugarea electronilor neparticipanți de la atomul de carbon cu o grupă carbonil vecină, la tratare cu o aldehidă, rezultă alchena termodinamic stabilă, alchena *trans* (control termodinamic):



Adiția ilidei la grupa carbonil este reversibilă în acest caz, formîndu-se aductul cel mai stabil, 38. În caz că ilida 36 nu este stabilă, reacția va semăna cu o cicloadiție $\pi 2_s + \pi 2_a$, proces care duce la alchena *cis*:

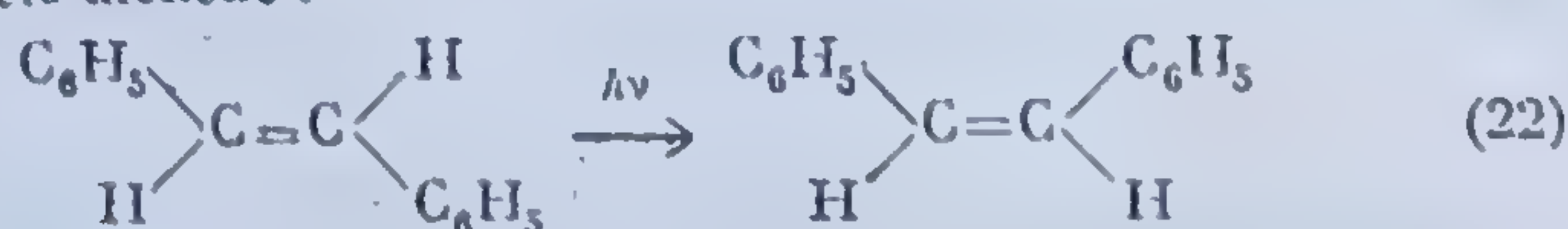


Aceste principii au fost folosite în introducerea dublelor legături cu stereochimia necesară în sintezele de prostaglandine, ca de exemplu, 39:



— *Reacții de izomerizare* etc. Importanță din punct de vedere preparativ este izomerizarea fotochimică a *trans*-alchenelor

În *cis*-alchene:



Concomitent cu formare de *cis*-stilben în (22) se poate forma și fenantren, care, în anumite condiții, poate deveni reacția principală (v. *Izomerizarea cis-trans, Helicene, Fenantren*). Comportarea chimică a alchenelor diastereomere. Alchenele *trans* sînt mai stabile decît alchenele *cis* corespunzătoare, diferența de entalpie liberă dintre cei doi izomeri fiind cu atît mai mare, cu cît grupele sînt mai voluminoase. Astfel, această diferență este de 1,4 kJ în cazul 2-butenelor, dar este de cca 40 kJ pentru di-*t*-butiletene. Dacă atomul de carbon tetrasubstituit este chiral în spațiul tridimensional, atomii de carbon sp^2 alchenici pot fi considerați chirali în spațiul bi-dimensional. În acest caz se poate desemna configurația atomului de carbon sp^2 folosind regula Cahn-Ingold-Prelog. Este necesar să se precizeze fața prin care este privită molecula. Cele două fețe sînt desemnate prin *re-re* și *si-si*, respectiv *re-si* și *si-re* (fig. 8), în care *re* corespunde unui aranjament în sensul acelor ceasornicului (de la *rectus*, corespunde lui *R* pentru compușii tetraedrici), iar *si* (de la *sinister*, corespunde lui *S*) desemnează un aranjament opus.

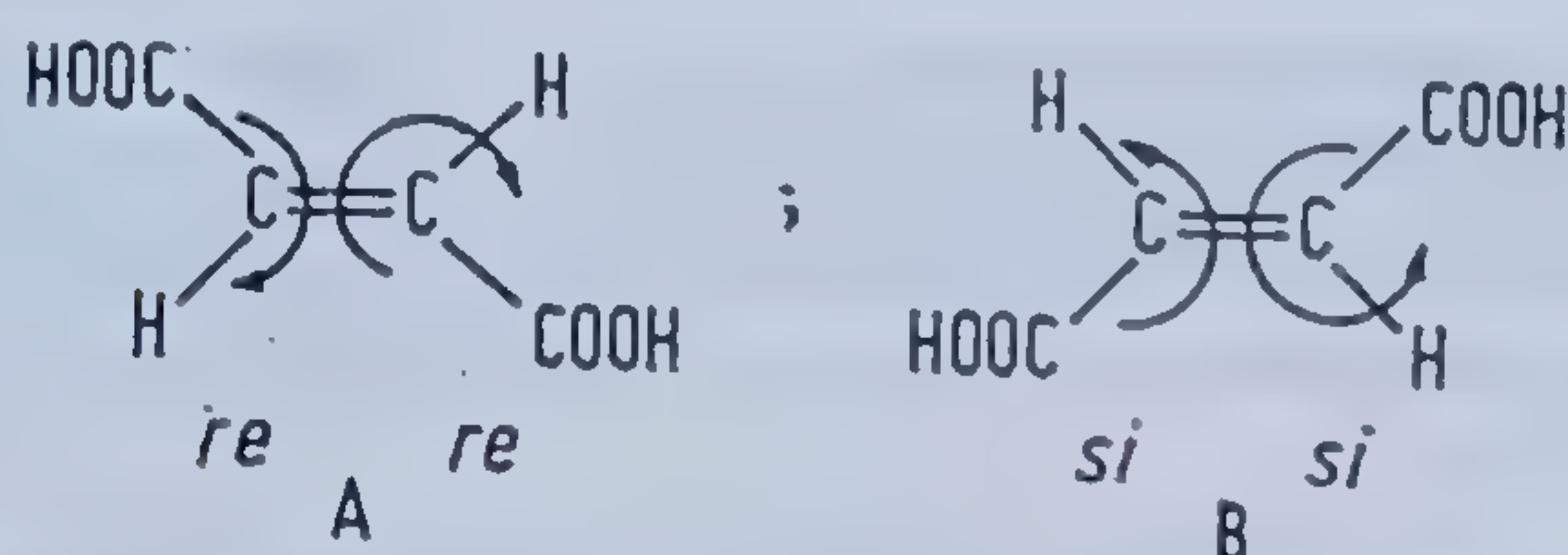
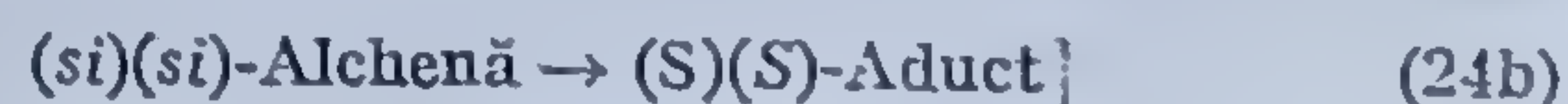


Fig. 8. Diferențierea fețelor la acid fumaric, utilizînd convenția Cahn-Ingold-Prelog:
A — fața *re-re*; B — fața *si-si*.

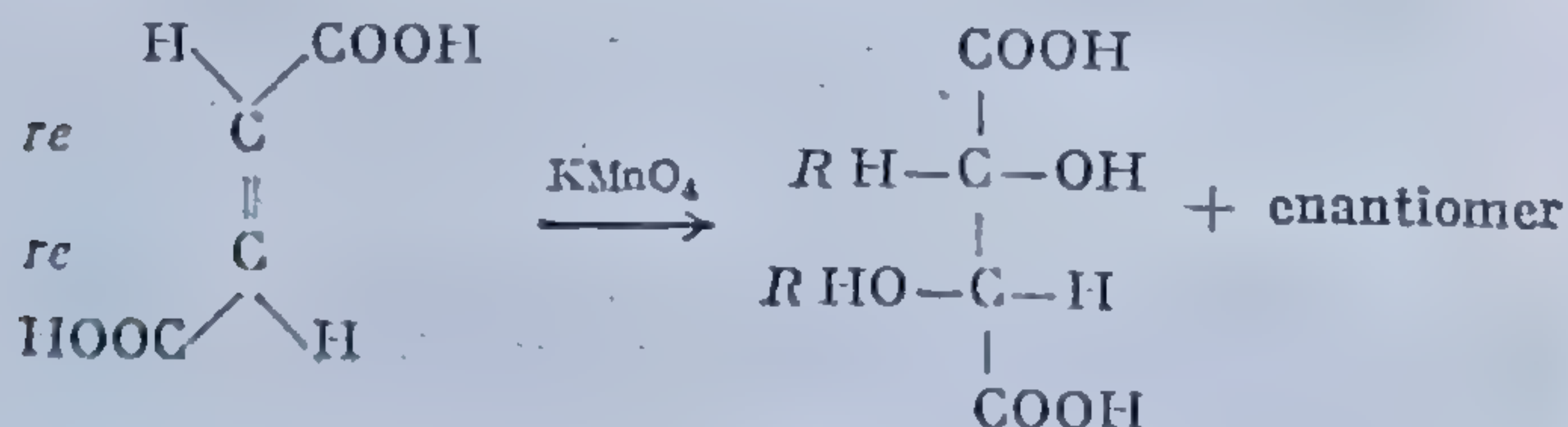
În felul acesta se poate defini stereochemia proceselor avînd loc la dubla legătură. Vor fi reacții de adiție implicînd păstrarea configurațiilor relative, și anume:



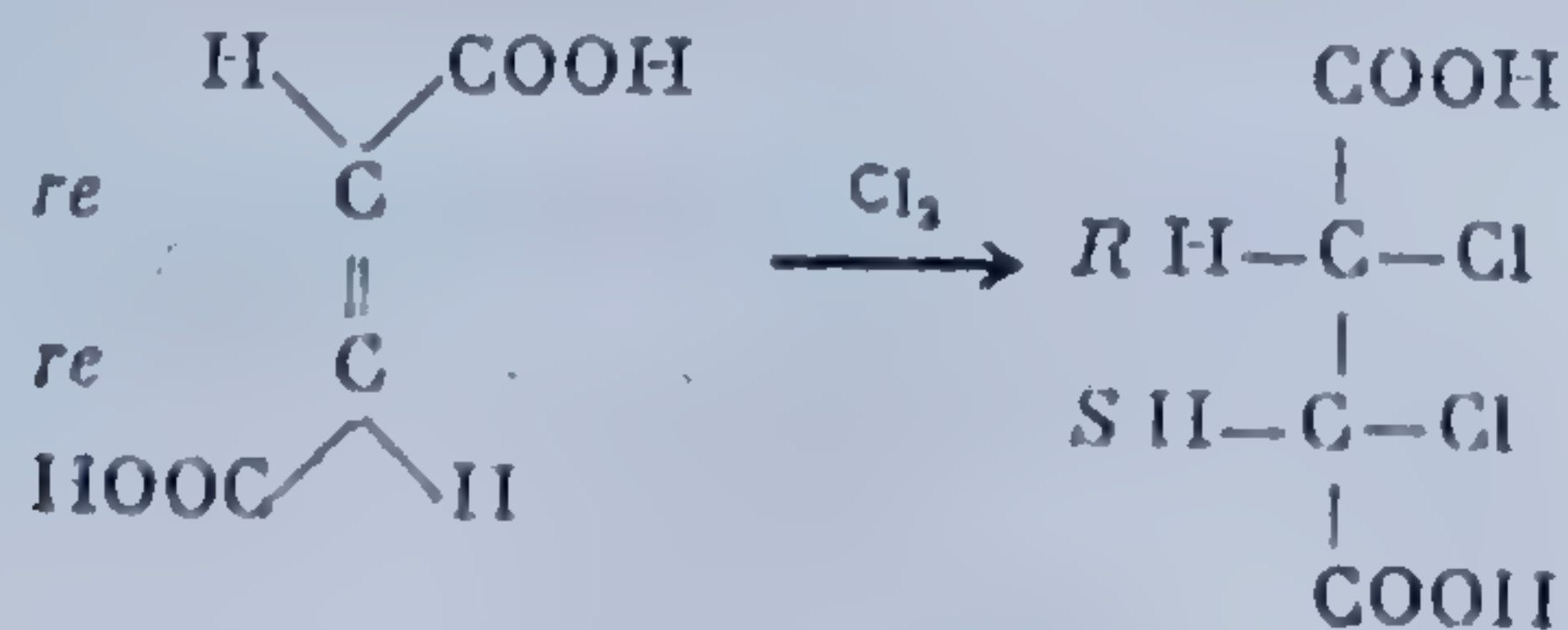
Alchena avînd două fețe, va rezulta amestecul racemic. Un asemenea proces de adiție este o adiție *sin* sau *cis*. O adiție implicînd o inversie la unul din centre:



va fi o adiție *anti* sau *trans*. Se cunosc atît adiții *sin*, de exemplu:



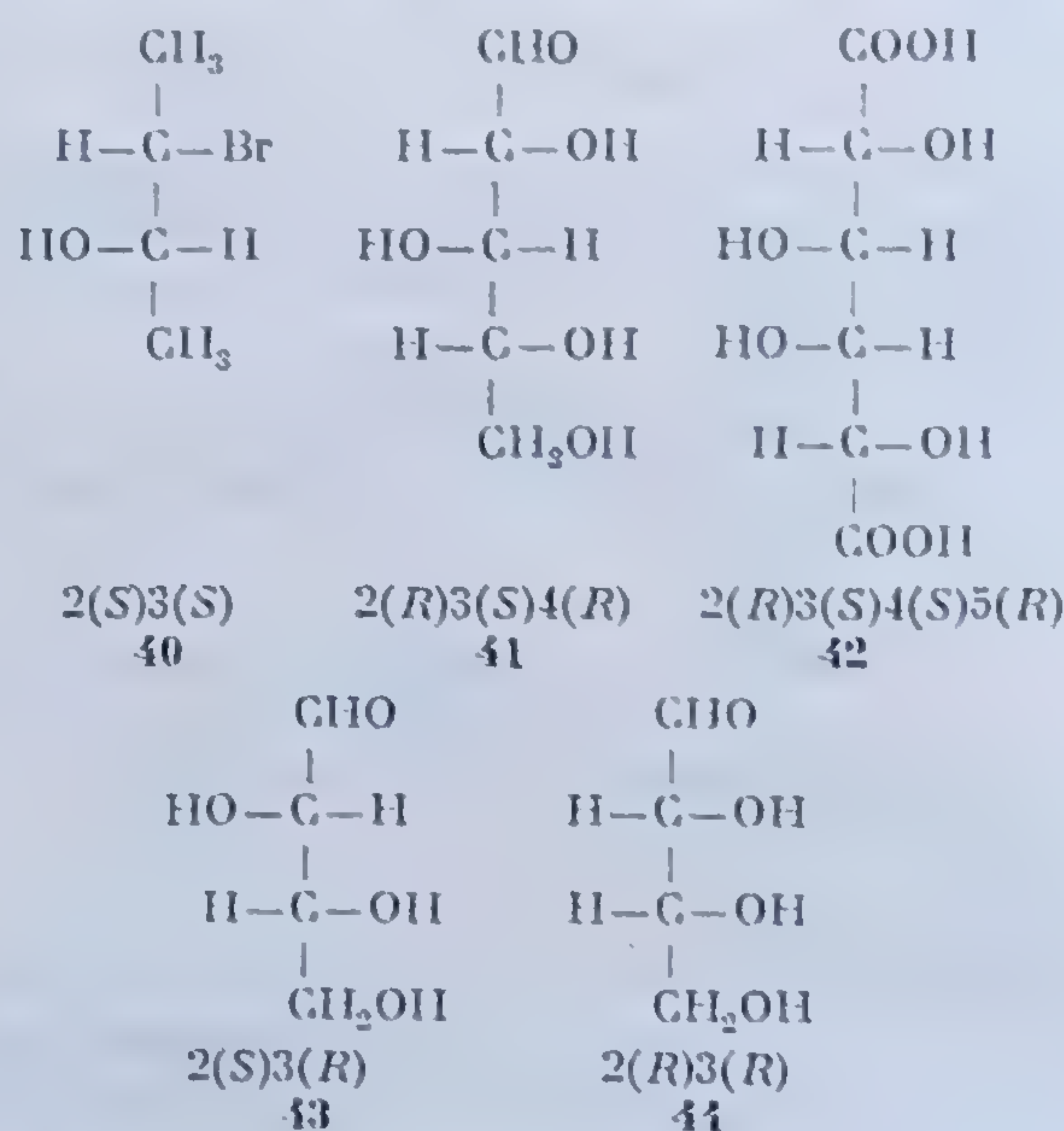
cît și adiții *anti*:



Pentru alte exemple, v. *Alchene, Adiție, reacție de*.

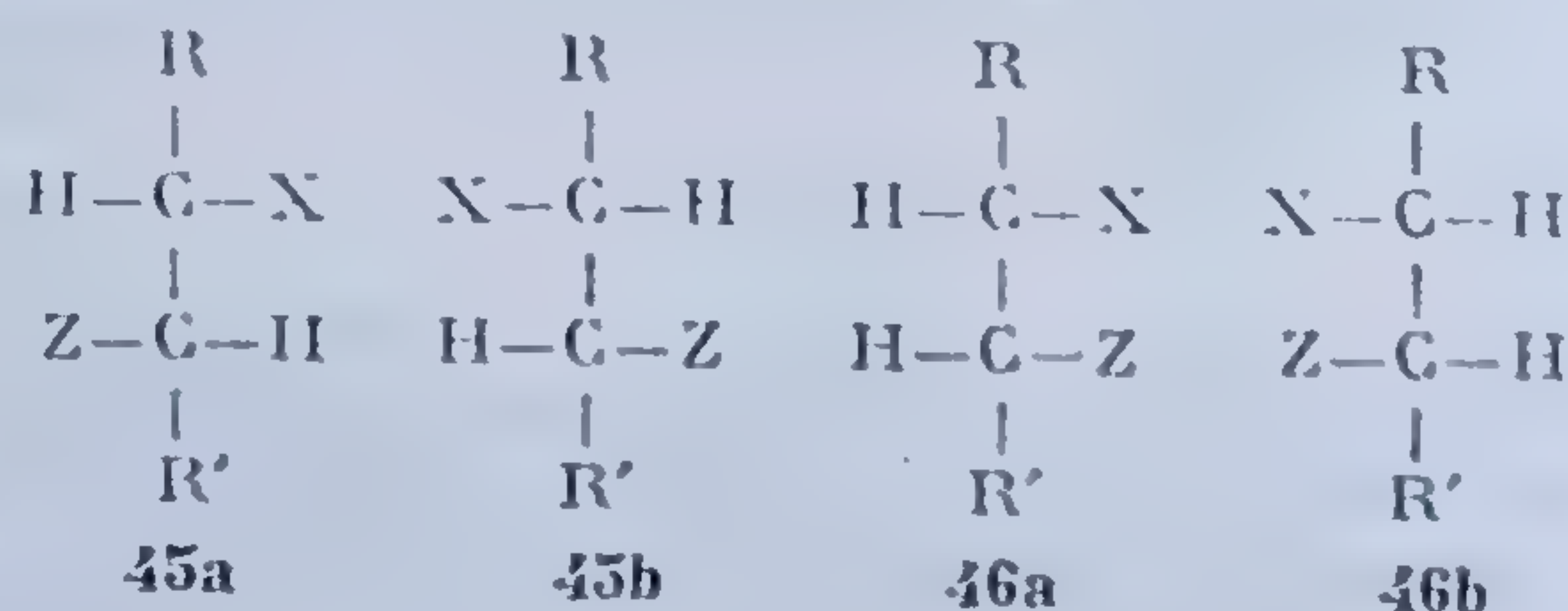
D. compușilor cu mai multe elemente de chiralitate. Dacă în moleculă există *n* atomi de carbon asimetrici, numărul de

stereoizomeri posibili va fi 2^n , care vor forma 2^{n-1} perechi de racemici. Izomerii care nu sînt într-o relație de enantio-merie între ei vor fi diastereoizomeri. Desemnarea configurației atomilor de carbon din molecula unor astfel de compuși, se face ca și în cazul enantiomerilor, folosind sistemul *RS*:



Pe lîngă aplicarea acestui sistem rațional de nomenclatură, în chimia compușilor naturali se aplică și sistemul *D, L*.

Compuși cu doi atomi de carbon asimetrici. Compușii de tipul $\text{RCHX}-\text{CHZR}'$ pot exista sub forma următorilor izomeri: (*R*)(*R*), (*S*)(*S*), (*R*)(*S*) și (*S*)(*R*), primul cu al doilea și, respectiv, al treilea cu al patrulea fiind enantio-meri între ei. Între compușii cu o astfel de structură, de importanță pentru nomenclatura stereochemică, sînt tetrozele, și anume *D*-treoza 43 și *D*-eritroza 44. Prin analogie cu acestea, compuși cu formulele de proiecție 45a și 45b, corespunzător tetrozei 43, vor fi denumiți izomeri *treo* și vor fi diastereoizomeri cu 46a și 46b, denumiți izomeri *eritro*:



În caz că $\text{R} = \text{R}'$ și $\text{X} = \text{Z}$, izomerii 45a și 45b pot forma în continuare un amestec racemic, dar ultimii doi izomeri devin identici între ei ca rezultat al simetrizării moleculei. Într-adevăr, molecule de tip 46 cu $\text{R} = \text{R}'$ și $\text{X} = \text{Z}$ posedă un centru de inversie (fig. 9) în conformația lor stabilă (Grup C_i) și vor fi în consecință achirale. Conformațiile chirale ale acestor molecule, ca și la etani disubstituiți (v. fig. 1), se echilibrează rapid prin rotații în jurul axei carbon-carbon.

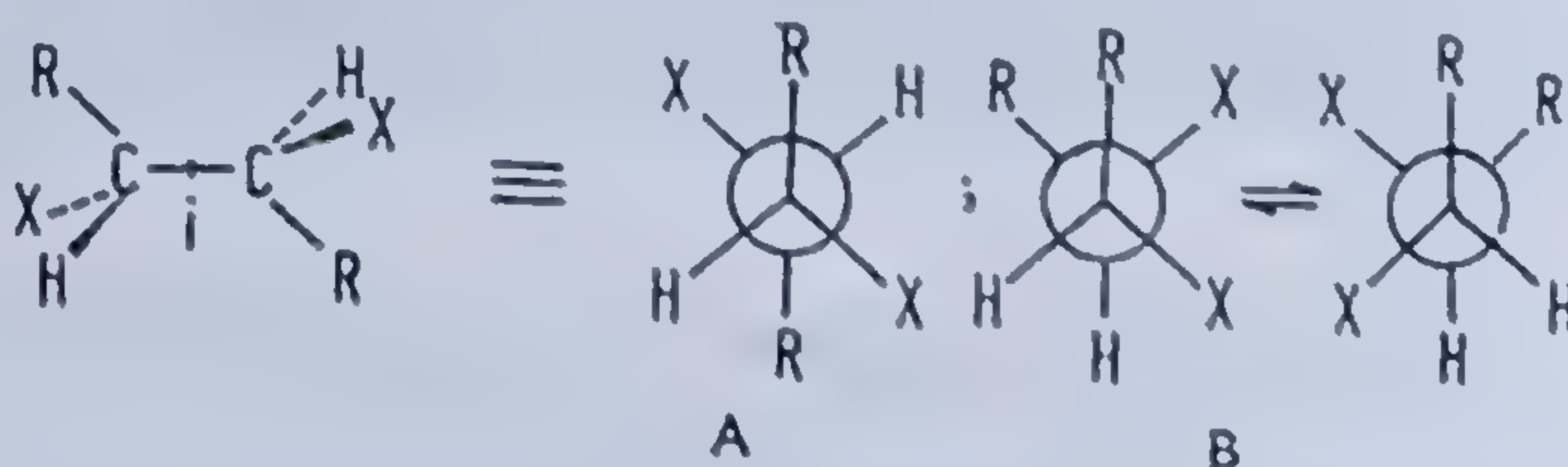
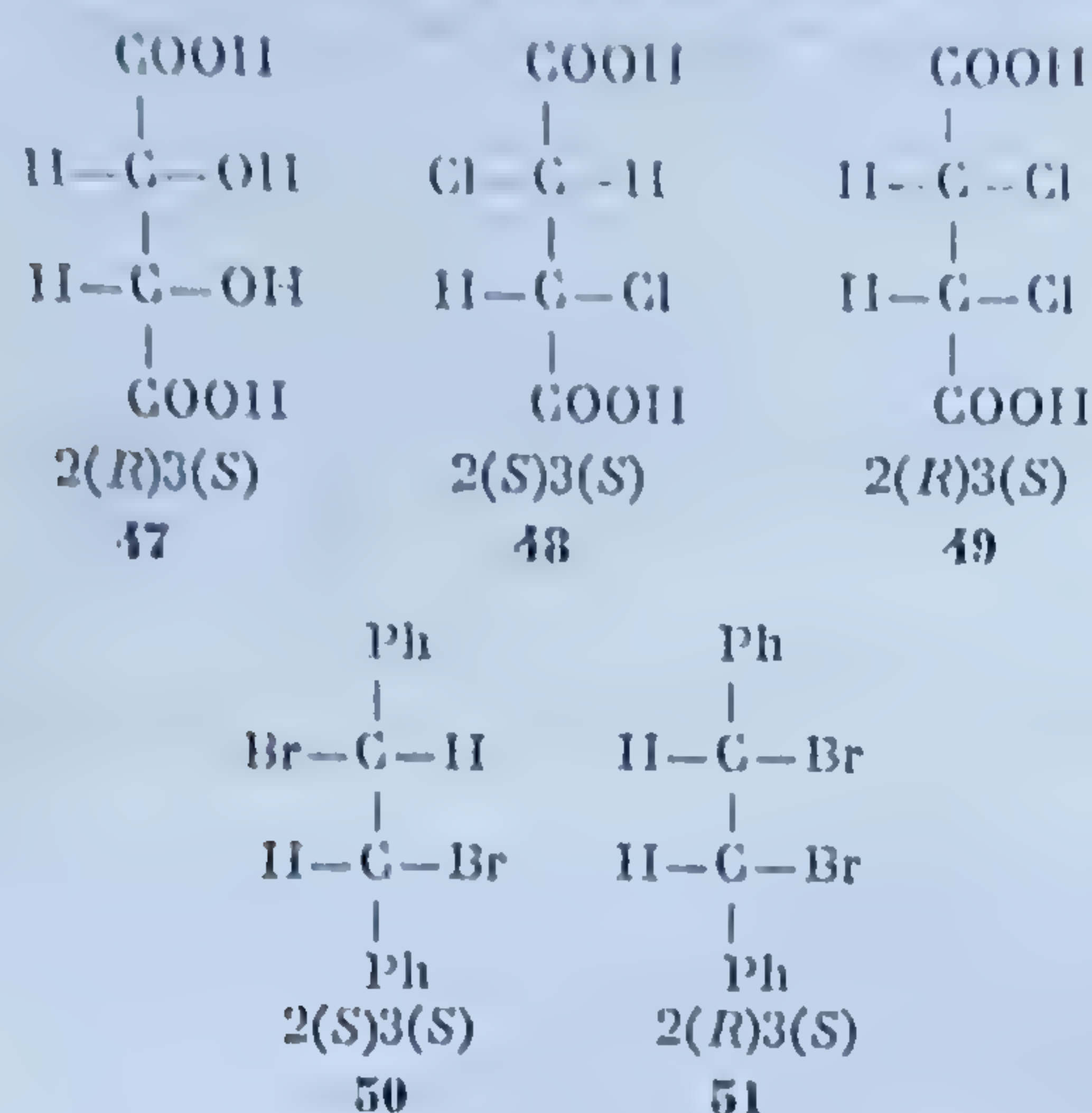


Fig. 9. Compuși mezo:
A — conformația stabilă simetrică (grup C_i); B — echilibrarea conformațiilor chirale la acești compuși.

Asemenea izomeri sînt denumiți curent izomeri *mezo*, acest prefix stereochimic derivînd de la acidul mezotartric 47, primul exemplu cunoscut ca atare al acestui caz. Alte exemple :



Cu foarte puține excepții, dintre etanii tetrasubstituiți izomeri, izomerii *eritro* ($R \neq R'$, $X \neq Z$), respectiv *mezo* ($R = R'$; $X = Z$) sînt cei mai stabili. Aceasta se datorește faptului că la acești izomeri, în conformațiile lor stabile, grupele voluminoase sînt cel mai depărtate una de alta. La izomerii *ereo*, cel puțin două grupe voluminoase se vor respinge (fig. 10).

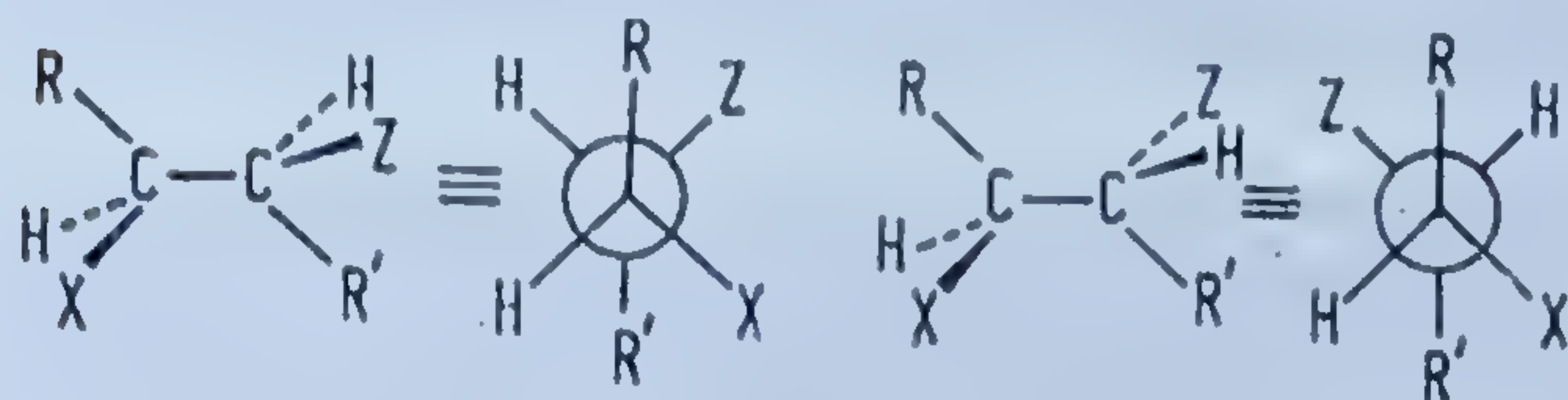
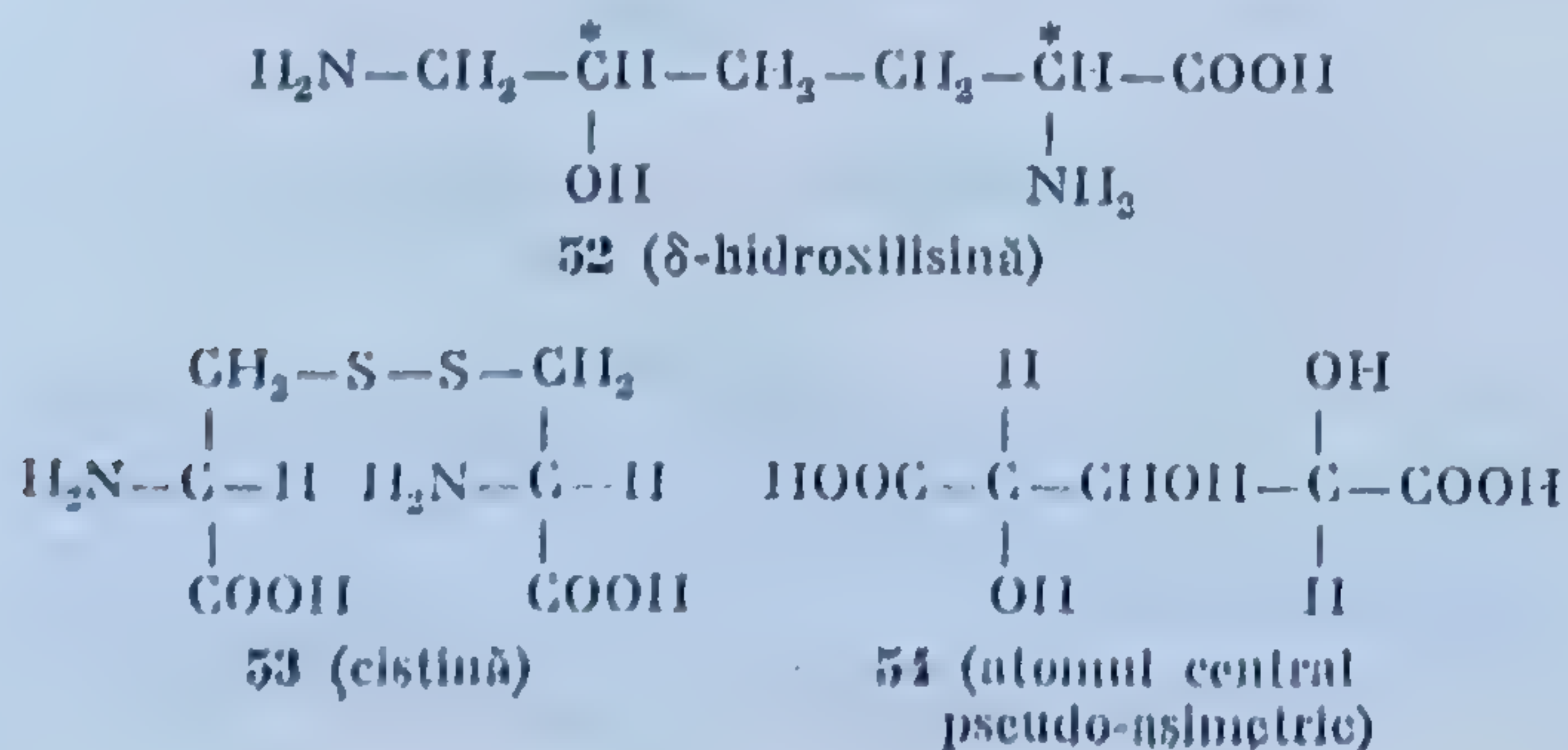
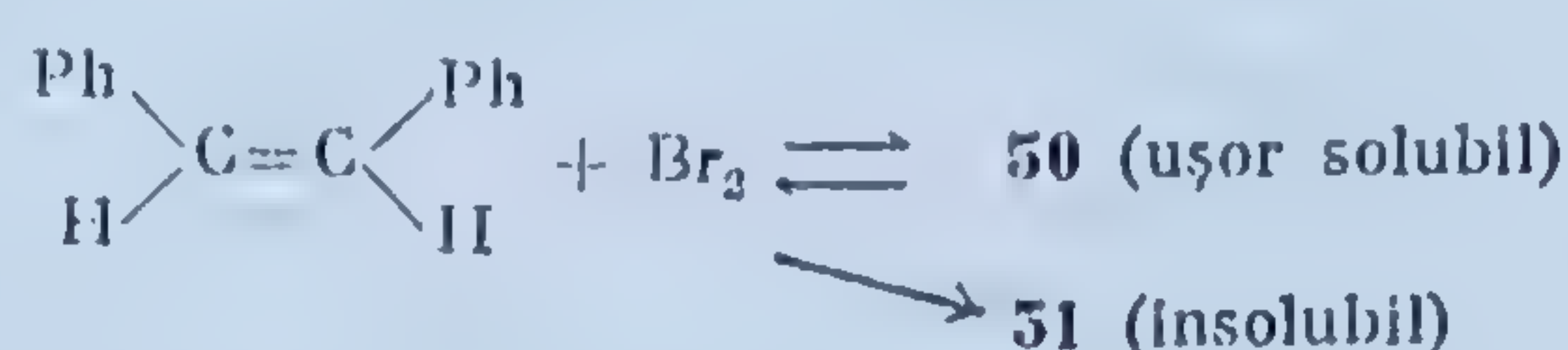


Fig. 10. Conformații stabile la izomeri *ereo* și *eritro*.

Izomerul *mezo* fiind cel mai simetric dintre diastereomeri, el se topește de regulă cel mai sus și este cel mai puțin solubil. Astfel, în perechea acizilor α , α' -diclorsuccinei, acidul 49 se topește la 215°C, iar izomerul 48 la 170...175°C. În cazul dibrom-derivaților 50-51, izomerul *mezo* are p.t. 237°C în timp ce izomerul său se topește la 110°C. O excepție o formează chiar acizii tartrici. Izomerul *mezo* 47 se topește la 140°C, mult mai jos decât formele optice active (170°C). În aceste cazuri, conformația stabilă nu este de tipul celor prezentate în fig. 9, grupele carboxil și hidroxil preferînd conformații în care sînt posibile legături de hidrogen. Cele două centre de chiralitate nu este obligatoriu să se găsească la doi atomi învecinați în moleculă. Atomii de carbon asimetrici pot fi separați între ei prin catene de atomi de carbon (de exemplu, 52), catene heteroatomice (de exemplu, 53) sau chiar printr-un atom pseudo-asimetric (de exemplu, 54):



Obținerea diastereoisomerilor se poate face pornind de la compuși achirali sau cu reactanți chirali. Compuși $\text{RCHZ}-\text{CHXR}'$ se obțin prin reacții de tip (23) sau (24), pornind de la alchene izomere. Dacă unul din izomeri este mult mai insolubil decât celălalt și adăția este reversibilă, se poate întîmpla să rezulte numai diastereomerul insolubil, ca în exemplul următor :



Adăția de brom este un proces stereospecific, dar reversibil, putînd fi controlat fie termodinamic, fie cinetic. La alchene, cum ar fi *cis*-stilbenul, echilibrul se stabilește cu ușurință, astfel că dibromura *mezo* poate fi singurul produs format (control termodinamic). Pentru compuși cu centrele asimetrice mai depărtate în moleculă, se pornește de la substraturi chirale, optice active. Asemenea sinteze se numesc *sinteze diastereoselective* și se bazează pe faptul că pe lângă centrul de chiralitate existent, molecula mai posedă un *centru de prochiralitate* (v. *Prochiralitate*). Prin acest centru se poate trece un plan (fig. 11) în care cele două fețe ale planului se găsesc în raport diastereotopic (v. *Diastereotopic*) și nu sînt echivalente între ele. În felul acesta reactantul va ataca molecula din fața cea mai puțin ecranată de grupa chirală existentă (v. *Regula Cram*, *Regula Prelog*).

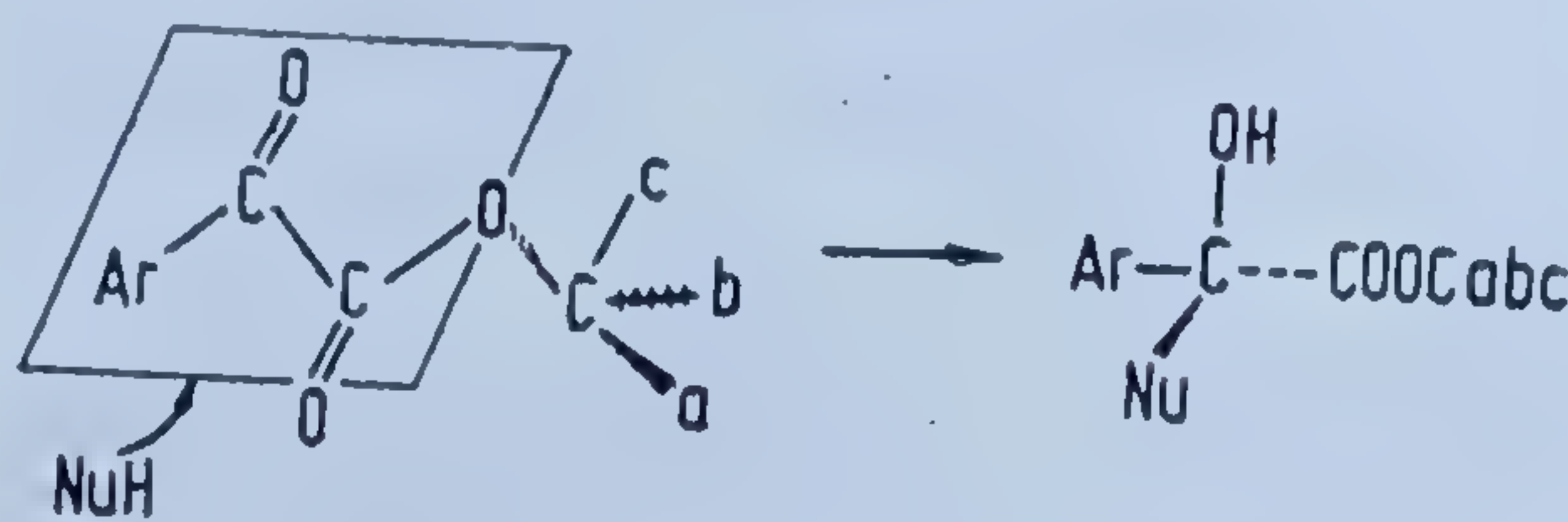


Fig. 11. Exemplu de sinteză diastereoselectivă.

Asemenea procese stau la baza sintezei *asimetrice*.

Compuși cu mai mulți atomi chirali în moleculă. Monozaharidele (pentozе, hexozе) pot avea trei, patru atomi de carbon asimetrici în moleculă. Configurația acestora a fost determinată de Emil Fischer prin corelare cu *D*-glicerinaldehida 58, respectiv cu enantiomerul ei, *L*-glicerinaldehida (fig. 12):

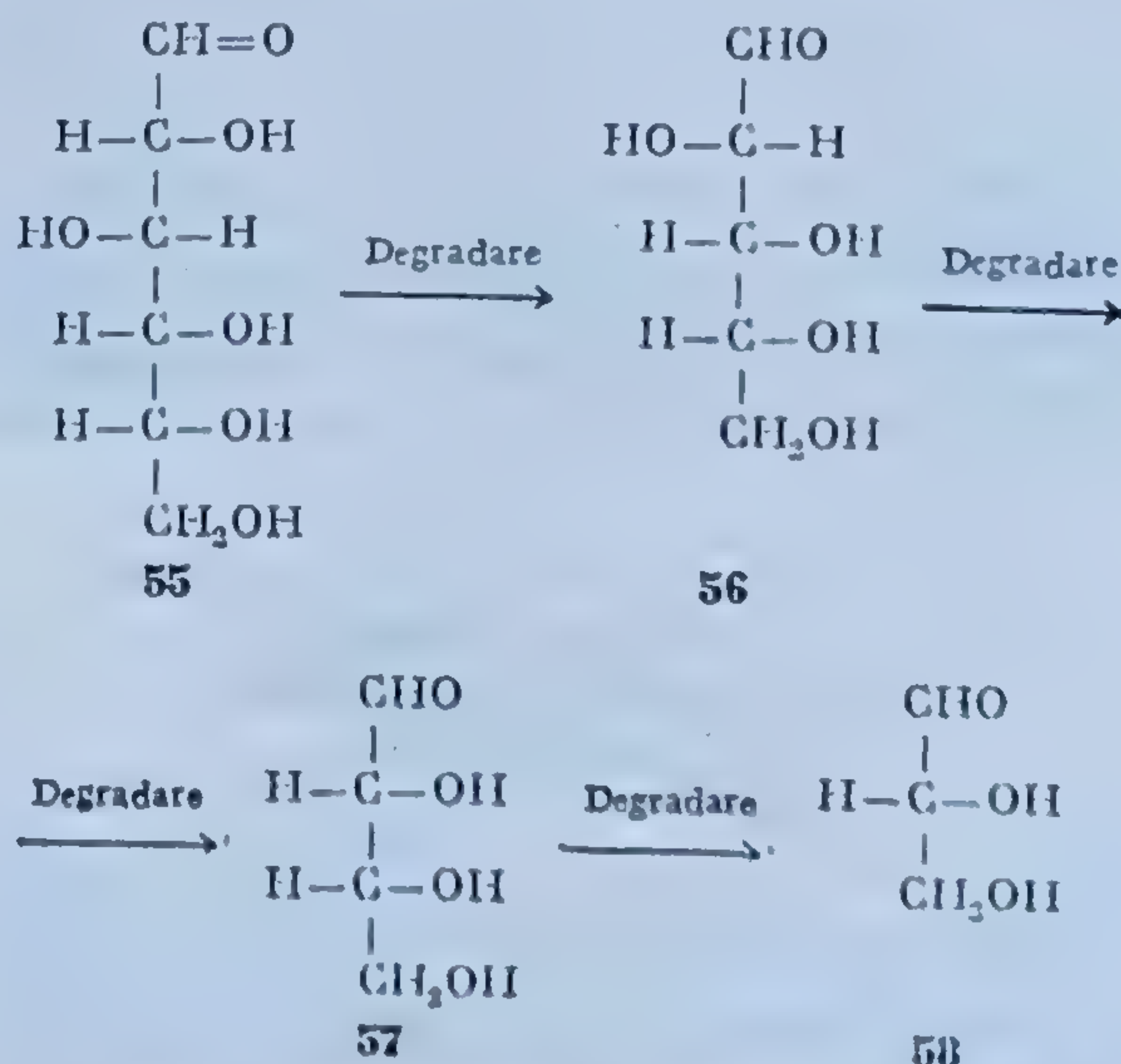
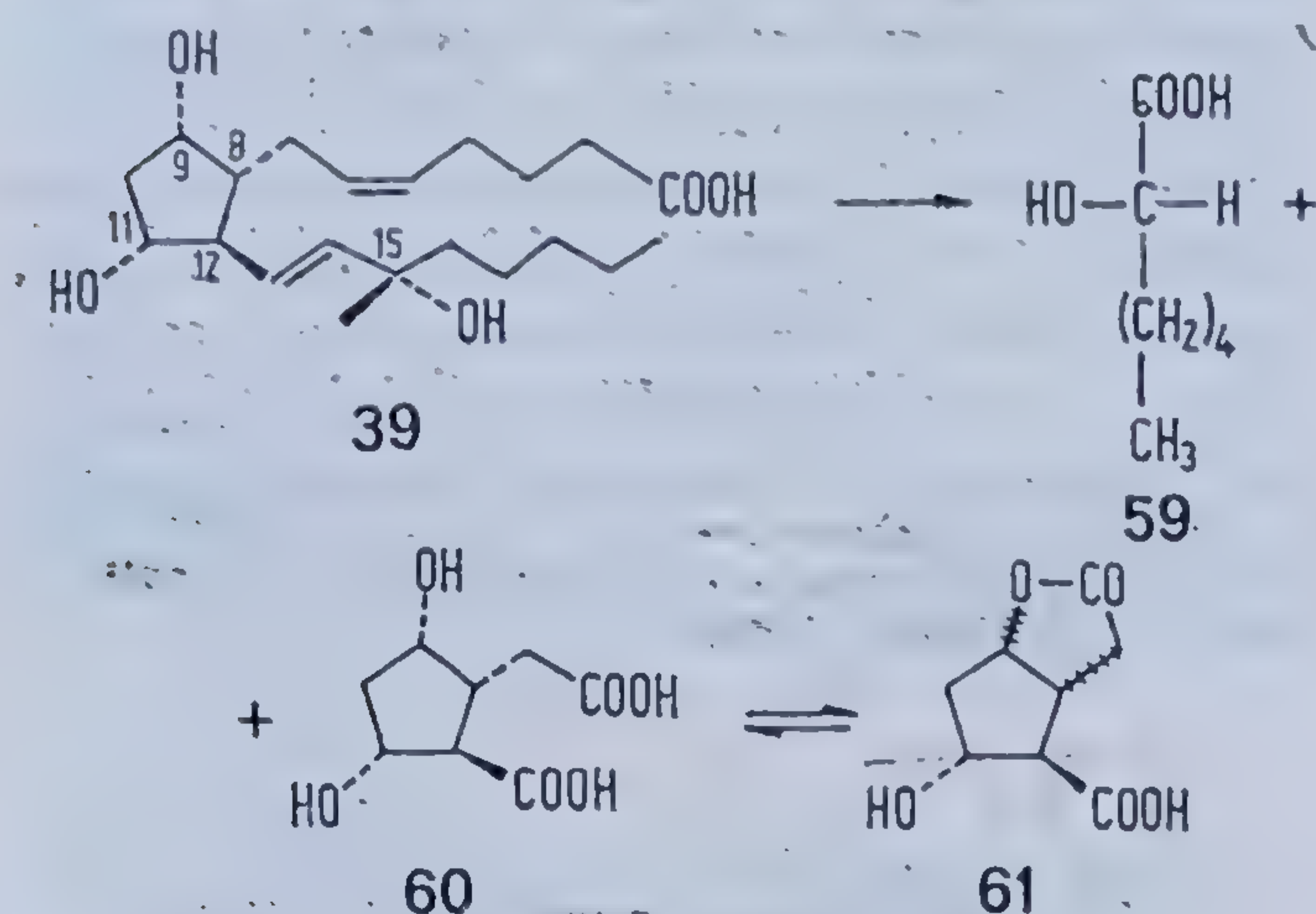


Fig. 12. Corelarea *D*-glucozei (55) cu *D*-glicerinaldehida (58).

Stabilirea configurațiilor acestor izomeri se face prin: reducerea numărului de atomi de carbon din moleculă, de exemplu, prin degradare, ca în fig. 12 și stabilirea configurațiilor relative a celor $n-1$ atomi chirali rămași; creșterea simetriei moleculei, de exemplu, oxidarea arabinozei 56 la acidul trihidroxiglutaric 54; reacții specifice de transformare (de exemplu, obținere de acetali ciclici, pentru doi hidroxili vecini) sau de generare (ținând seama de mecanismul reacției și cerințele sterice ale procesului); metode fizice. Prostaglandina 39 are 5 atomi de carbon asimetrici; ținând seama de aceștia ar urma să existe 32 de izomeri, sau, dacă se ține seama și de dubbele legături, 128 de stereoizomeri. Se cunosc însă mult mai puțini izomeri, a căror configurație absolută este cunoscută. Astfel, oxidarea lui 39 duce la acidul (S)-2-hidroxiheptanoic (de configurație cunoscută) și la acidul 60.



Catena de doi atomi de carbon se află în *cis* cu grupa hidroxil din poziția 9, ceea ce se recunoaște cu ușurință prin formarea unei γ -lactone (61). Pe de altă parte, cele două grupe hidroxil sint de aceeași parte a inelului, putând închide un inel peroxidic etc. Configurația absolută a fost determinată prin metoda radiațiilor X (Abrahamson, 1963) și confirmată printr-o sinteză stereoselectivă (Corey, 1968) a unei prostaglandine (v. *Prostaglandine*).

D. torsională. Termenul a fost introdus de Mislow și implică nu numai rotațiile (v. *Conformație*), ci și acei izomeri rezultați printr-o rotație parțială în jurul unei legături multiple (v. *Helicene*, *Metaloceni*). Observarea acestui tip de d. a devenit posibilă ca urmare a utilizării metodelor de analiză instrumentală. Ea poate interveni alături de alte elemente de chiralitate, ca în exemplul triarilmetanilor din fig. 13. Aceștia nu posedă decît un atom de carbon asimetric, deci ar trebui să apară sub forma a doi enantiomeri. Nucleele aromatice avînd o înclinație față de planul determinat de cele trei legături, molecula mai trebuie să posede trei axe de chiralitate, ceea ce corespunde la un total de $2^4 = 16$ stereoizomeri. Unii dintre aceștia au fost identificați spectral, dar se cunosc, pe bază de calcul, barierele energetice dintre fiecare diastereoizomer.

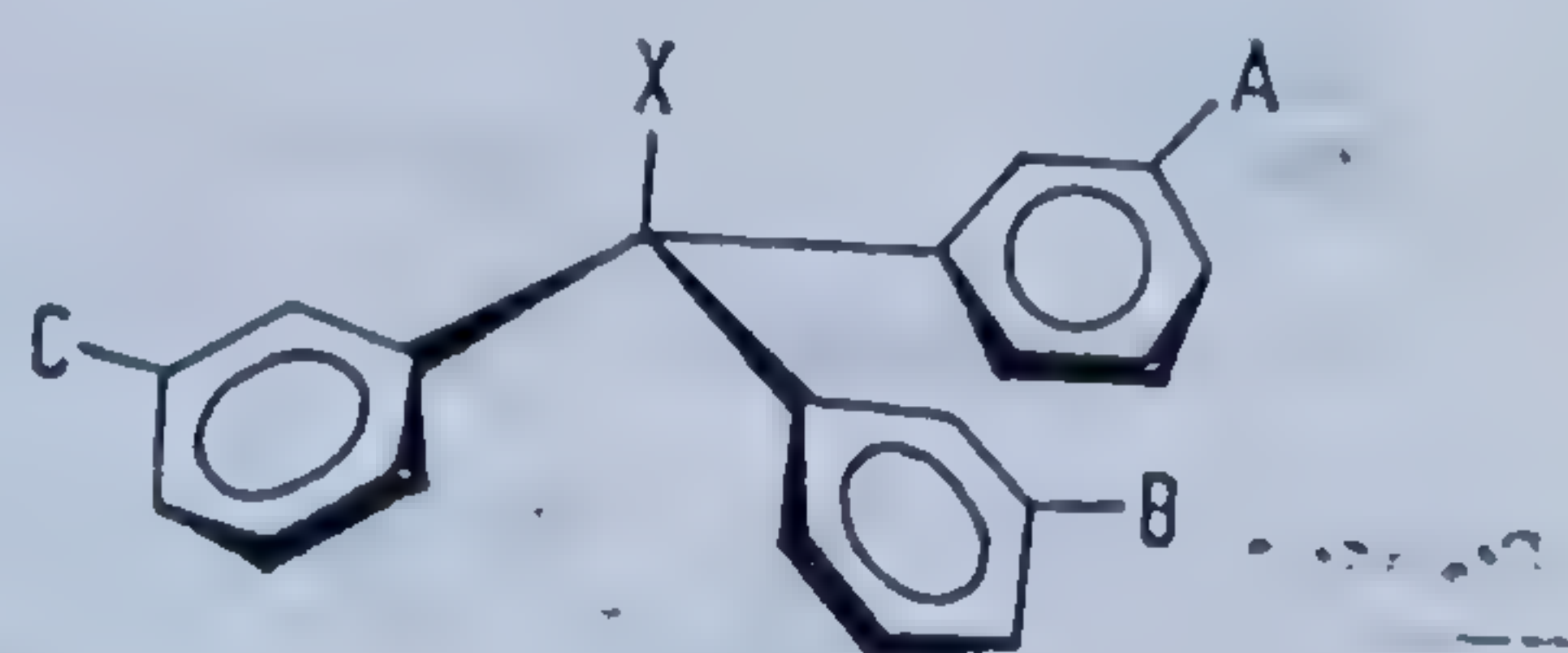


Fig. 13. Elementele de chiralitate dintr-un triarilmetan.

D. joacă un rol important în determinarea reactivității moleculelor. Stereochimia influențează reactivitatea prin doi factori, și anume: *factorul stereoelectronic* care prezintă cerințele

conformaționale ale grupărilor din moleculele implicate în reacții și *factorul steric*, reprezentînd cerințele conformaționale ale grupărilor care nu participă efectiv la reacție, dar prin simpla lor prezență pot influența mersul reacției. Un exemplu care să ilustreze acești factori este prezentat în fig. 14:

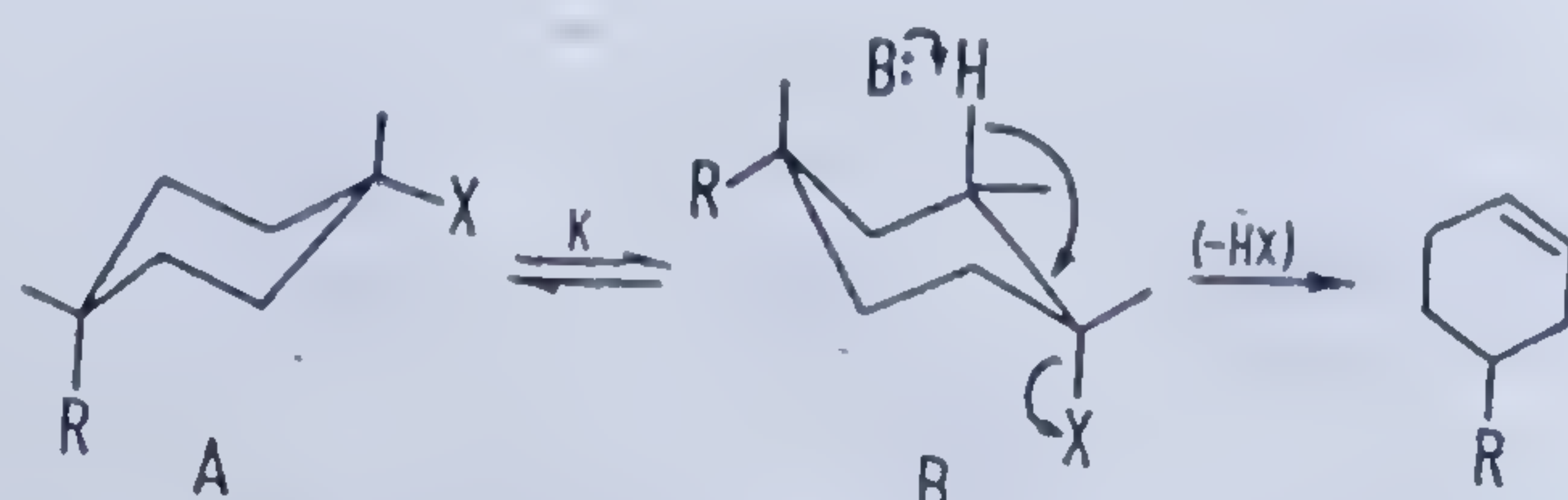
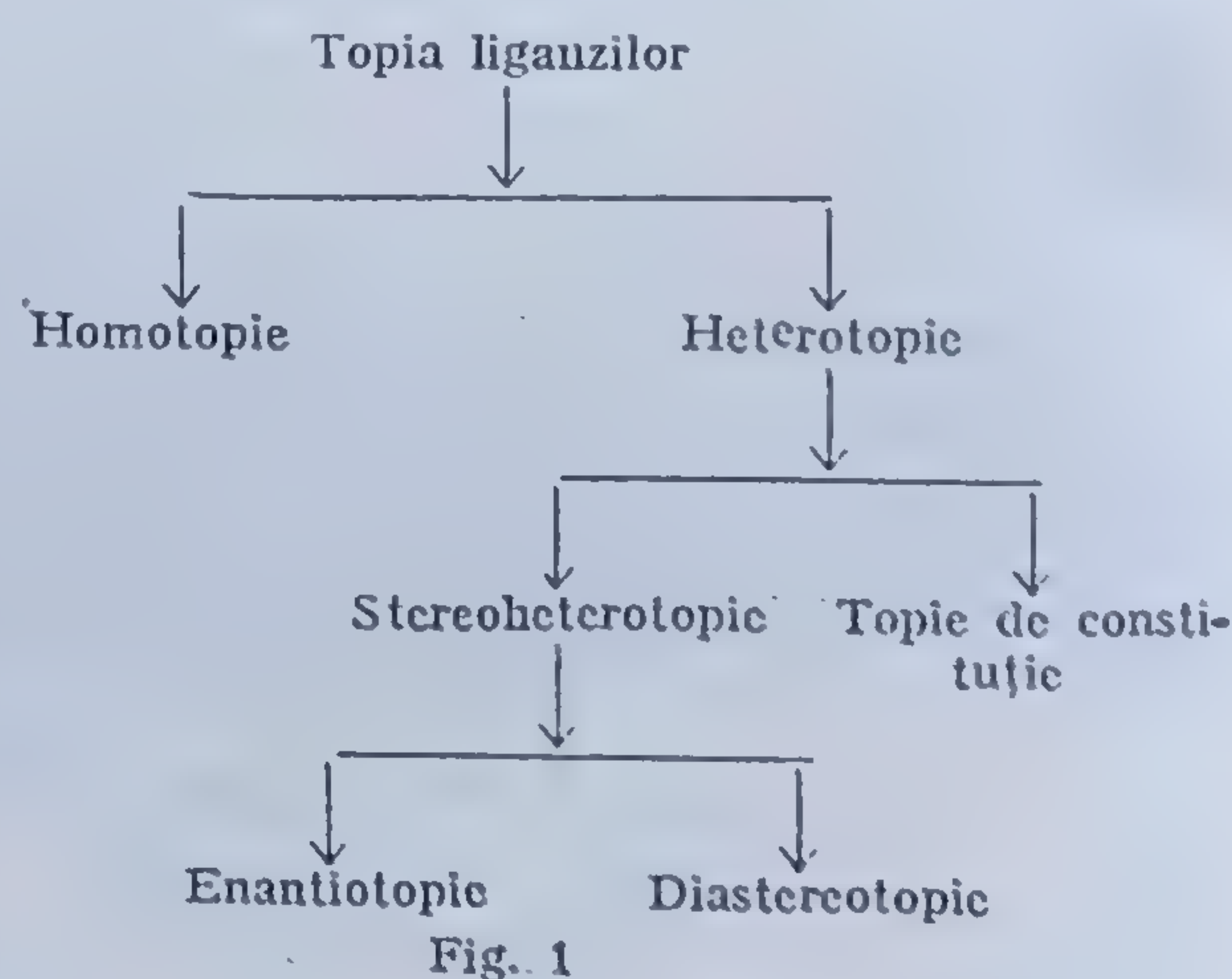


Fig. 14. Echilibre conformaționale într-o eliminare E2.

Conformația ecuatorială fiind favorizată energetic, dacă $R = H$ sau o grupă puțin voluminoasă, conformerul A va fi predominant în amestecul celor doi conformeri, viteza eliminării E2 depinzînd de constanta de echilibru K . Conformația B poate fi preferențiată de prezența unei grupe R voluminoase (ce va adopta orientarea ecuatorială), cum este de exemplu, o grupă *t*-butil, cu tendința de a fi plasată numai ecuatorial (factorul steric). Acești factori joacă un rol important în chimia sistemelor rigide, de exemplu, chimia steroizilor (v. *Steroizi*).

Bibl.: Badea, F., Kerek, F., *Stereochimie*, Ed. Științifică, 1974; Balaban, A. T., Banciu, M., Pogany, I., *Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, 1983; Mager, S., Horn, M., *Stereochimia compușilor organici*, Ed. Dacia, 1984.

DIASEREOTOPIE, termen format din „diastereo” (v. *Diastereo(izo)merie*) și „topie” (din lb. greacă: loc, plasare, spațiu) și introdus de Mislow și Raban în 1967. Potrivit acestora, doi liganzi constitutiv identici dintr-o moleculă pot fi deosebiți prin „topia” (poziția) lor. Aceasta poate fi: *homotopie*, liganzii nu se deosebesc între ei, sau *heterotopie*, liganzii sint diferențiabili. Heterotopia, la rîndul ei, poate fi „topie de constituție” sau *stereoheterotopie*. În fig. 1 se prezintă diversele tipuri de topie ce pot fi întîlnite:

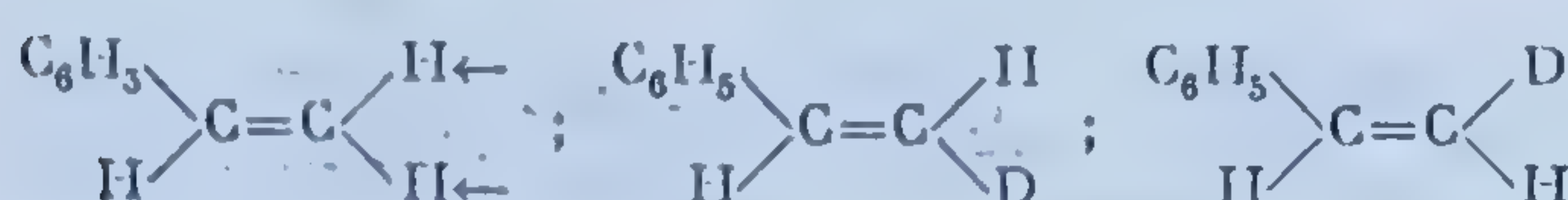


Se numesc liganzi diastereotopi acei liganzi stereoheterotopi care nu sint enantiotopi. Pentru determinarea topiei a doi liganzi cel mai bine se substituie fiecare dintre aceștia cu un al treilea ligand, diferit de aceștia. Dacă se obțin:

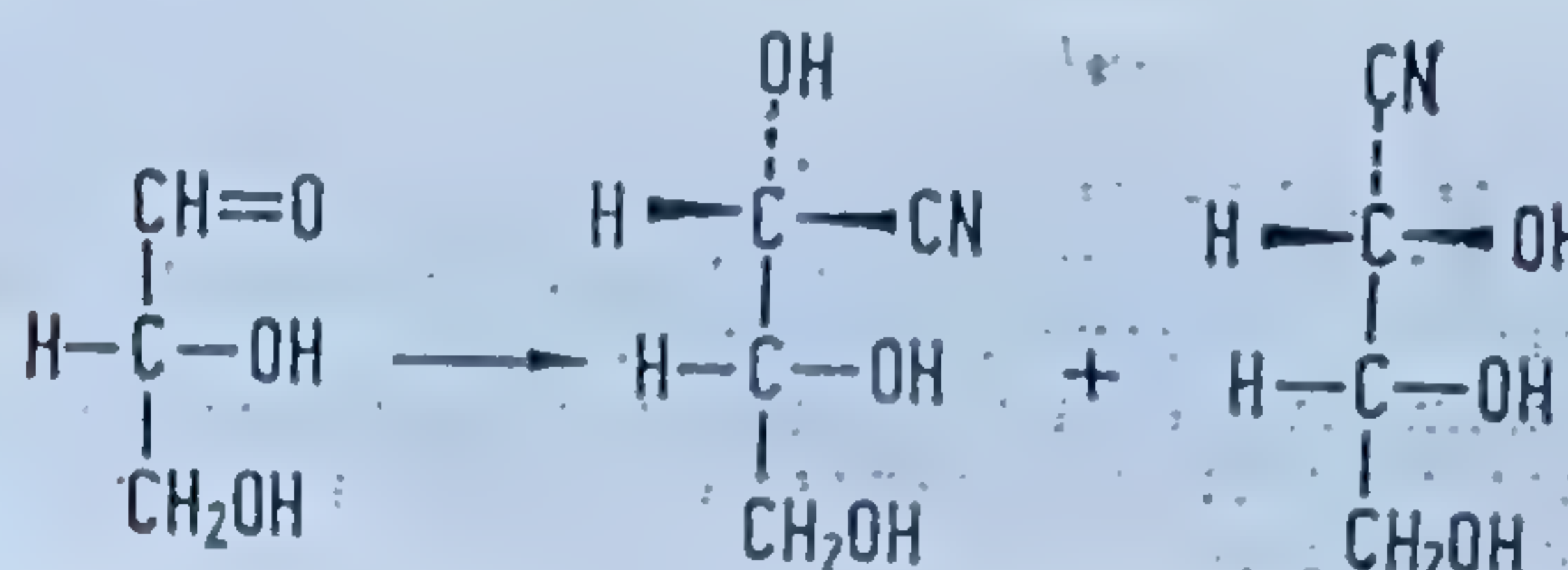
- doi molecule identice, ligandul este homotop;
- doi izomeri, ligandul este heterotop.

Dacă cei doi izomeri sînt:

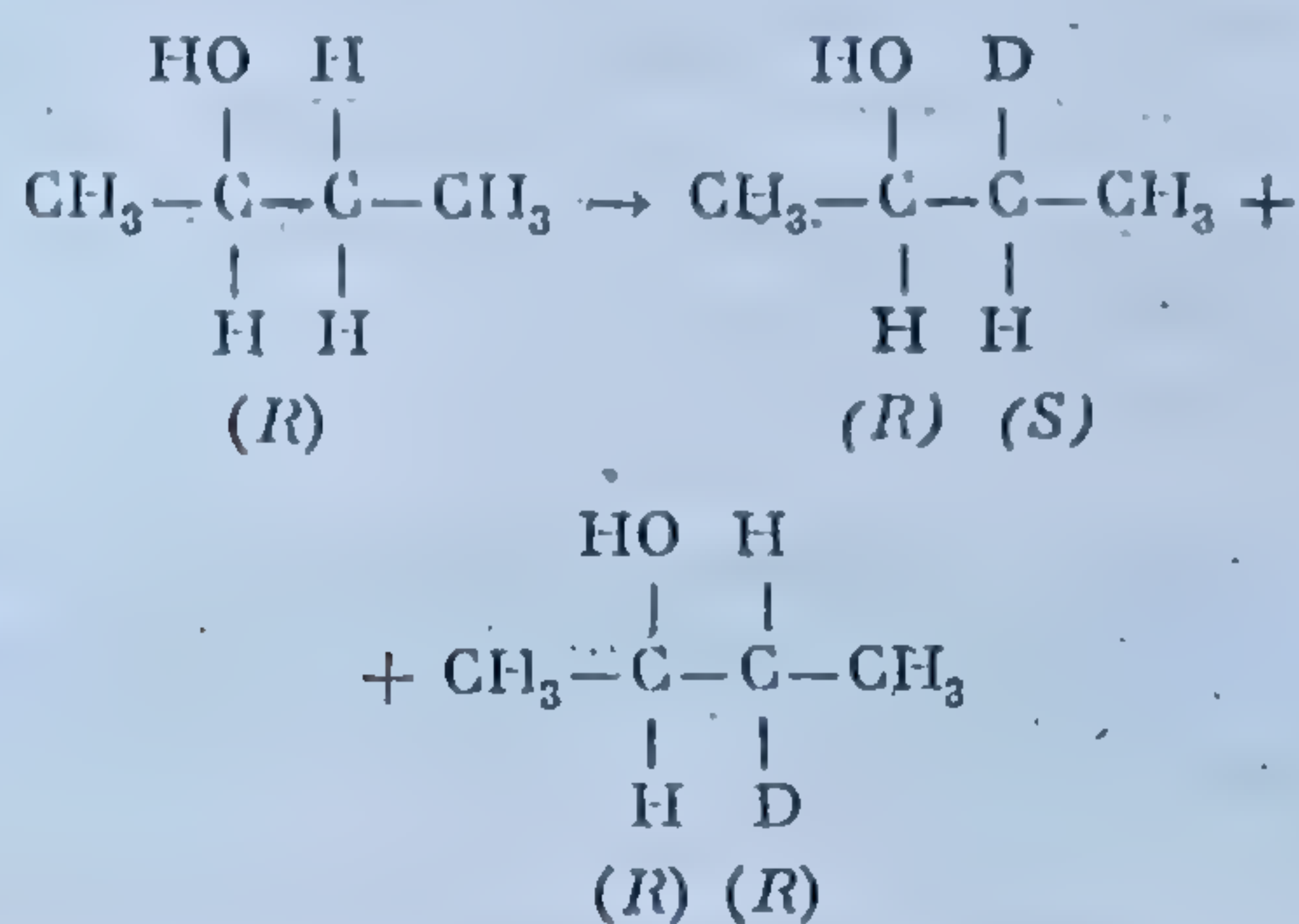
- e) izomeri constitutivi, grupele prezintă topie de constituție;
 - d) izomeri sterici, liganzii sînt stereoheterotopi;
 - e) doi enantiomeri, liganzii sînt enantiotopi;
 - f) doi diastereolizomeri, liganzii sînt diastereotopi.
- Liganzii homotopi nu pot fi deosebiți prin nici un mijloc, fizic sau chimic. Liganzii enantiotopi se diferențiază numai în condiții chirale (reactanți chirali, mediu chiral, lumină circular polarizată) în timp ce liganzii diastereotopi pot fi diferențiați în orice fel de condiții chimice sau fizice. Astfel, în stiren, de exemplu, atomii de hidrogen din ω , identici între ei, sînt diastereotopi. Înlocuirea unuia sau celuilalt cu un atom de deuteriu duce la izomeri *cis-trans*:



Cei doi atomi de hidrogen pot fi diferențiați prin spectrele RMN (v. *Diastereoizomerie*), viteza de substituție etc. Cele două fețe ale planului atomilor trigonali (derivați carbonilici, carbocationi etc.) se comportă, de asemenea, diastereotopic. Astfel, adăugarea de acid cianhidric la gliceraldehidă dă naștere la două cianhidrine diastereoizomere:



În mod similar, cei doi atomi de hidrogen ai grupeii metilice din (*R*)-2-butanol sînt diastereotopi:



Se obișnuiește ca în astfel de cazuri să se folosească sistemul *re-si* pentru desemnarea fezelor diastereotopice sau liganzilor diastereotopi (fig. 2):

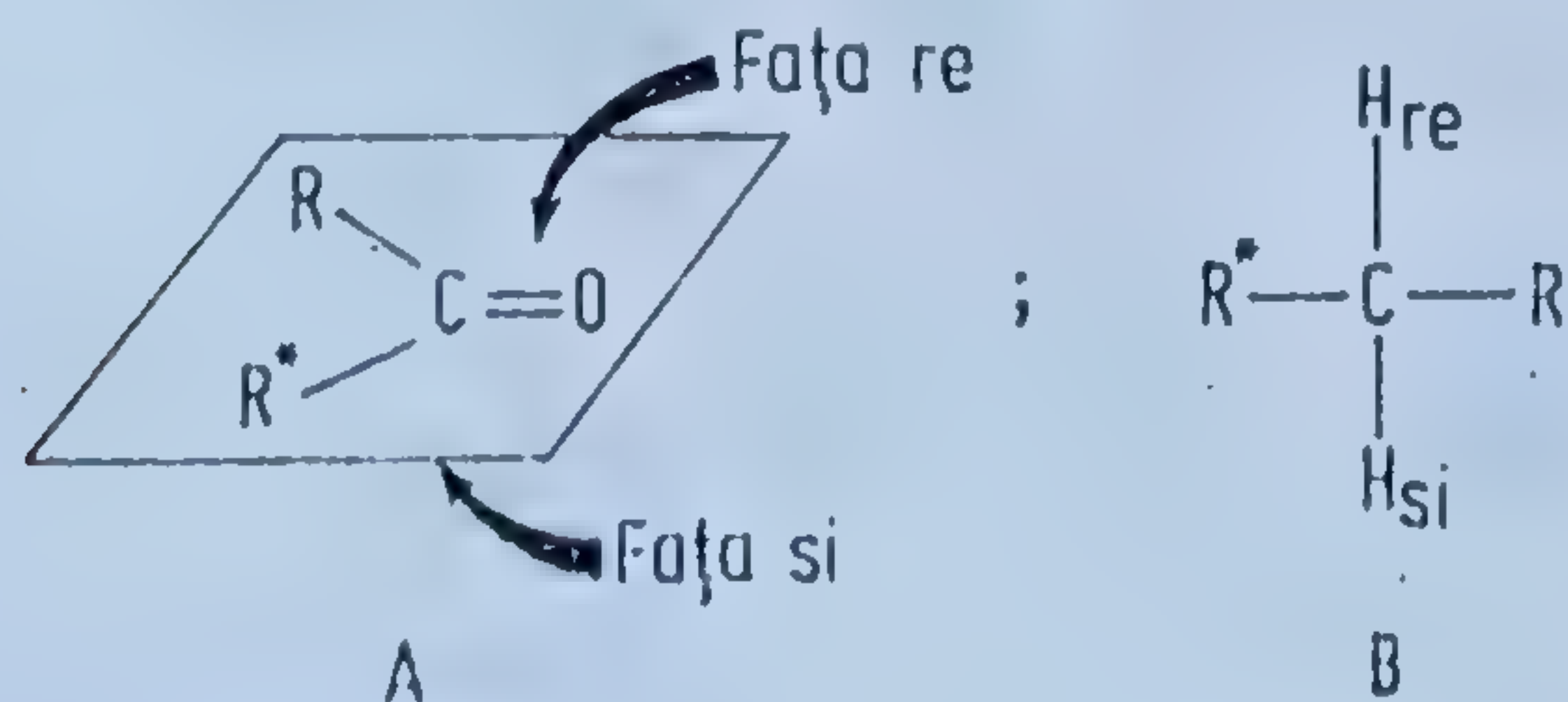


Fig. 2. Desemnarea fezelor diastereotopice a unei grupe carbonil (A), respectiv a doi atomi de hidrogen diastereotopi (B) prin sistem *re-si* (R^* — grupă chirală; ordinea priorității, $R^* > R$).

În fig. 3 sînt prezentate cazurile generale de diastereotopie întâlnite în chimia organică.

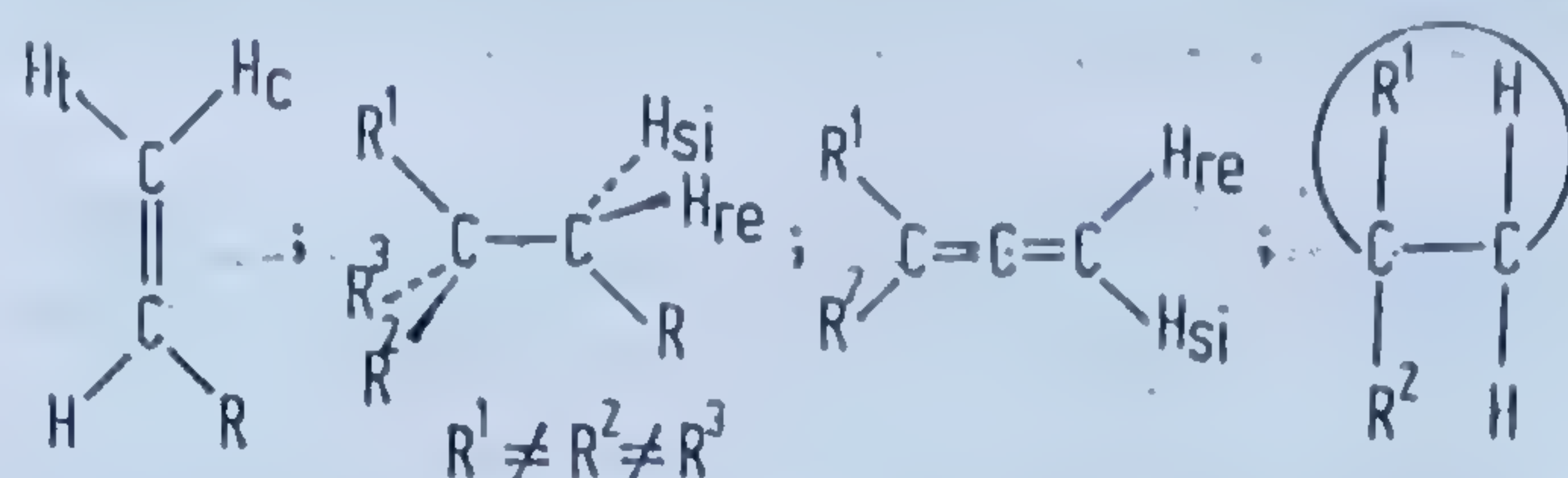


Fig. 3. Exemple generale de molecule organice prezentînd atomi de hidrogen diastereotopici.

(v. *Diastereo(izo)merie*, *Enantiotopie*, *Heterotopie*, *Prochiralitate*)

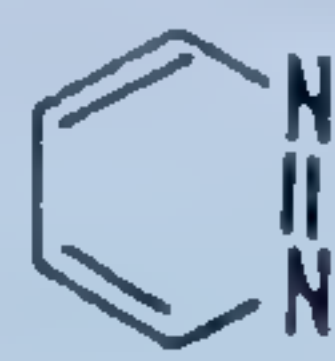
Bibl.: Mislow, K., Raban, M., *Topics Stereochem.*, 1, 1 (1967); Eliel, E. L., *Topics Stereochem.*, 4, 136 (1969); J. Chem. Educ., 48, 163 (1971); Mager, S., Horn, M., *Stereochimia compușilor organici*, Ed. Dacia, 1984, p. 102.

DIATOMIT, rocă sedimentară organogenă silicioasă alcătuită în majoritate (peste 50%) din resturile minerale ale diatomeelor. În cantități variabile, mai conține, opal, calcedonie și substanță argilă și calcaroasă. Sînt roci poroase, ușoare și fiabile, în general de culoare albă sau gălbuie. **D.** curate au numeroase aplicații industriale: ca suport la fabricarea dinamitei și a altor explozivi, ca material izolant, în industria petrolieră la deparafinarea, albirea și regenerarea uleiurilor minerale, în industria alimentară ca material de filtrare a uleiurilor, gelatinei, material abraziv etc. În țara noastră, zăcămintele importante se găsesc la Adameliși (Dobrogea), la Tăuși (Banat) și în depresiunea Brașovului.

Sin. *Tripoli*, *Kieselguhr*, *Pămîntel*, *Pămînt de diatomee*

DIAZINE, compuși heterociclici cu inele compuse din șase atomi dintre care doi de azot.

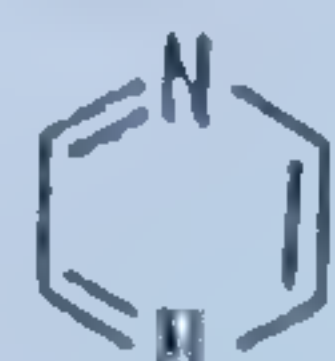
Nomenclatura. Compuși de bază cu structură de d. sînt denumiți sistematic prin indicarea pozițiilor ocupate de heteroatomii, aceștia fiind numerotați cu cele mai mici numere posibile. Un alt sistem (nomenclatura de înlocuire) prevede formarea denumirii prin includerea prefixului „diază” (precedat de locanții heteroatomilor) la denumirea hidrocarburi de bază. În acest caz se păstrează numerotarea hidrocarburi de bază. În afara acestei nomenclaturi există denumiri nesistematice larg utilizate.



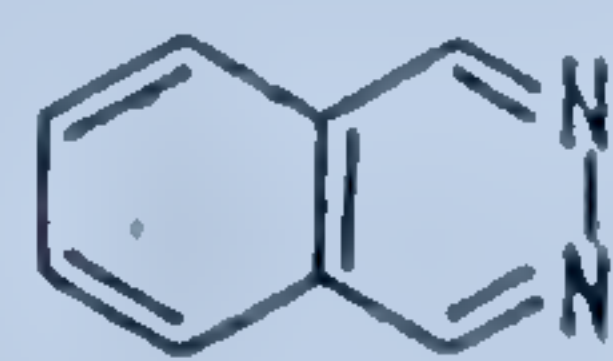
1,2-Diazina
1,2-Diazabenzen
Piridazina



1,3-Diazina
1,3-Diazabenzen
Pirimidina



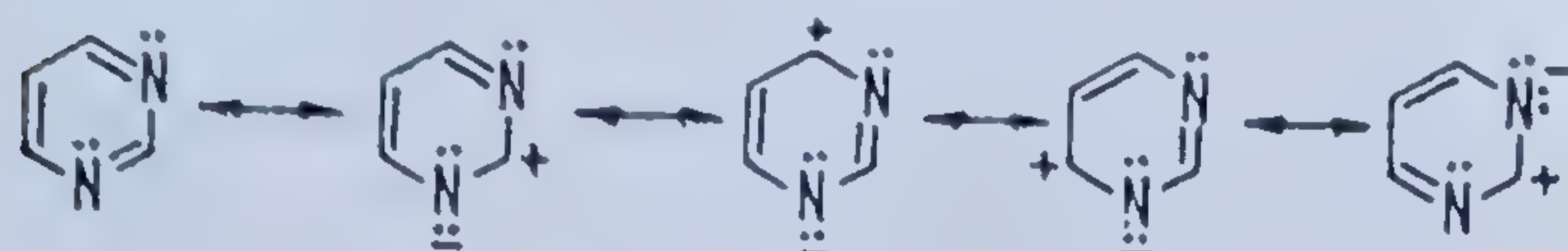
1,4-Diazina
1,4-Diazabenzen
Pirazina



Benzo [d] piridazină
2,3-Diazanaphtalină
Ftalazină

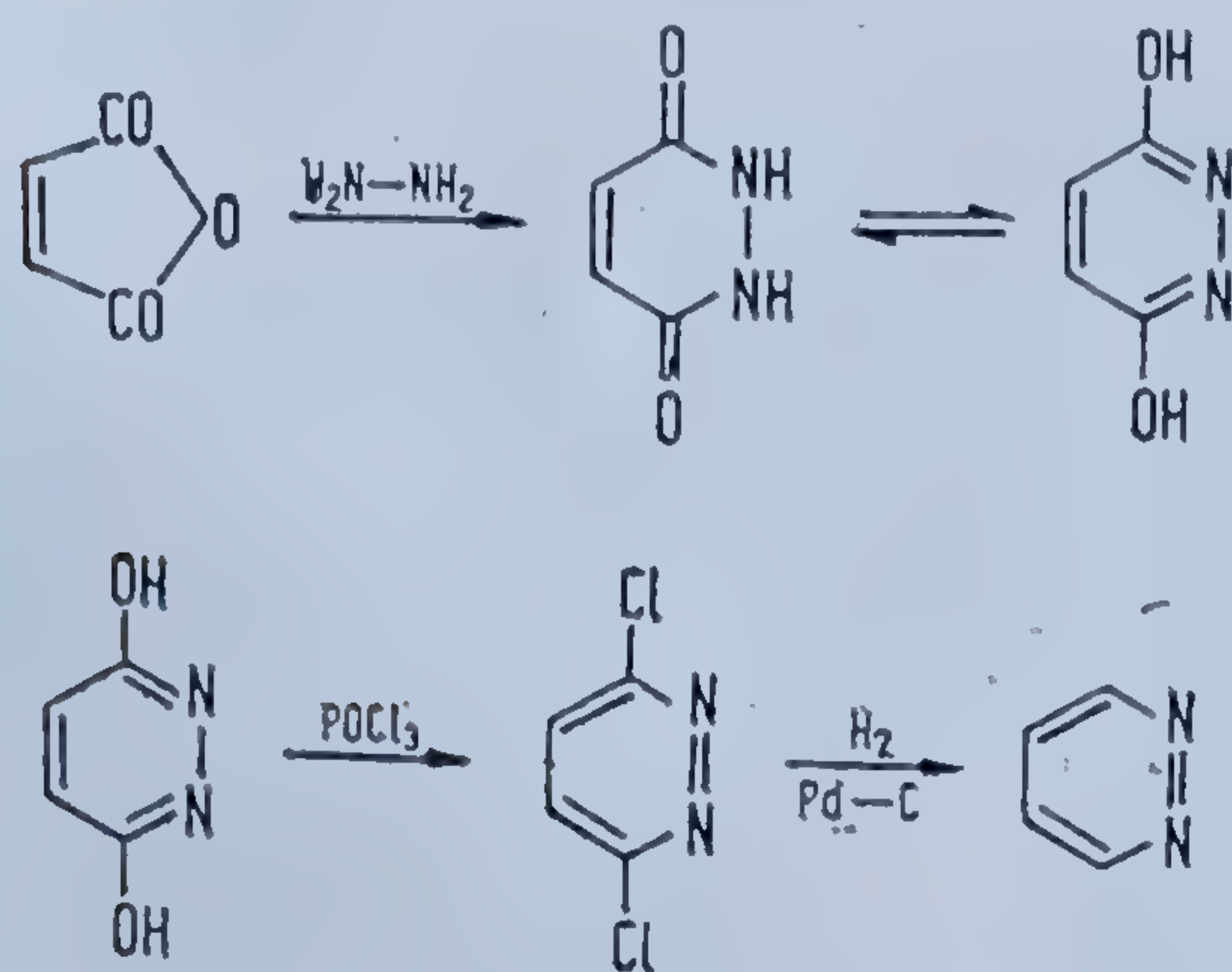
Structură electronică. În cele trei d. izomere, piridazina, pirimidina și pirazina, atomii de azot au o hibridizare sp^2 . Orbitalii p nehibridizați ocupați cu câte un electron de la fiecare din cei doi atomi de azot alcătuiesc împreună cu cei patru electroni din orbitalii p ai atomilor de carbon un sistem delocalizat de tip aromatic. Reprezentarea prin struc-

luri limită a acestei delocalizări pune în evidență contribuția semnificativă (datorată electronegativității atomului de azot) a unor structuri electronice cu sarcină pozitivă la anumiți atomi de carbon din sistemul heterociclic. Pentru pirimidină, de exemplu, acestea sînt pozițiile 2, 4 și 6:

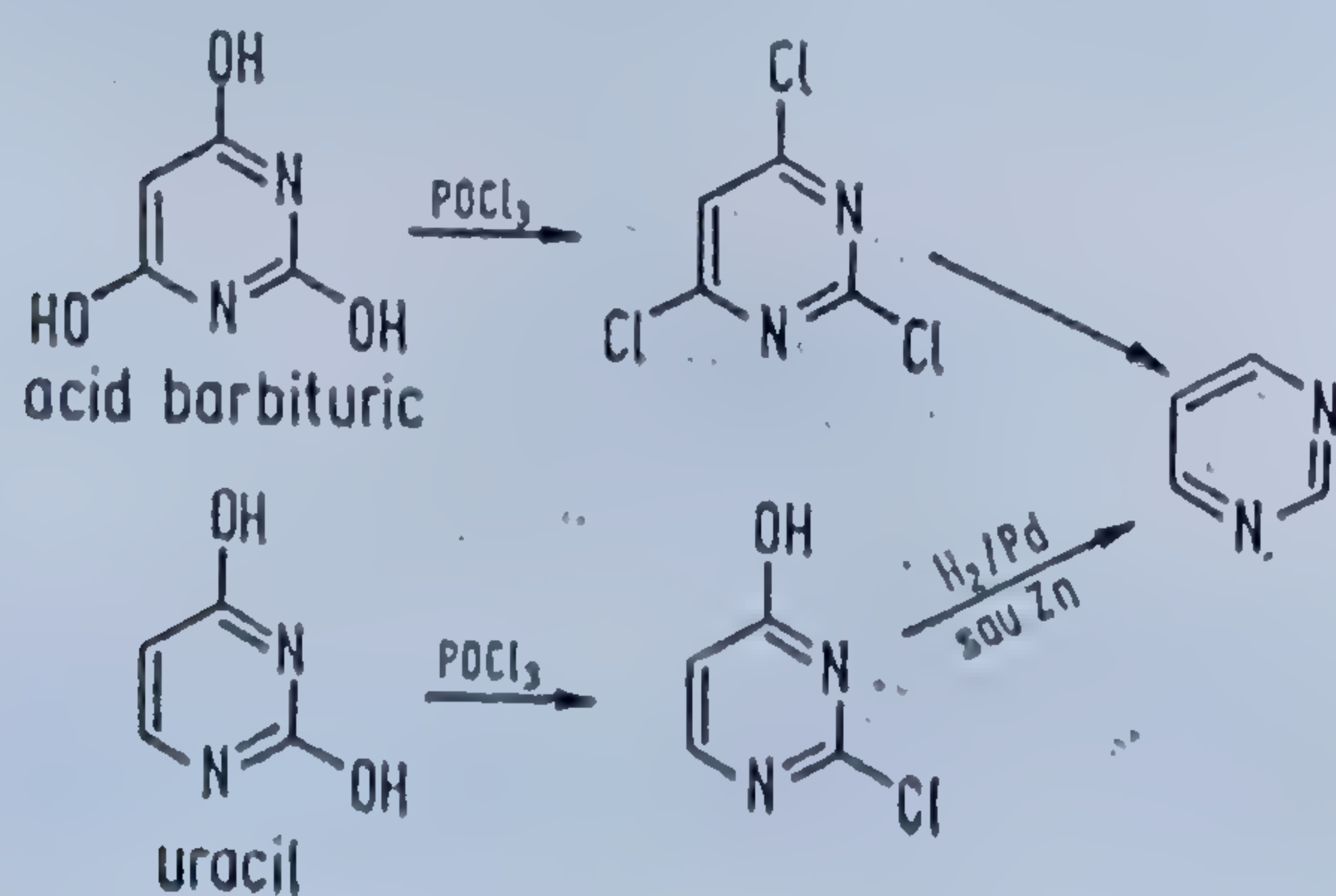


În cazul pirazinei (1,4-diazina), simetrică, densitatea de sarcină este uniform repartizată; piridazina (1,2-diazina) are, din punct de vedere al concentrării de sarcină, o situație intermediară față de d. izomere. Structura electronică descrisă sugerează o tendință redusă a d. spre reacții de substituție electrofilă și o facilitare a atacului nucleofil (la pirimidină preferențial în pozițiile 2, 4, 6). Faptul că perechile de electroni neparticipanți de la atomii de azot se află în orbitali sp^2 (de energie mai joasă decât corespondenții lor din amine) implică o bazicitate mai scăzută a d. comparativ cu aminele alifatiche. Toate aceste consecințe ale structurii electronice a d. se reflectă clar în comportarea lor chimică reală.

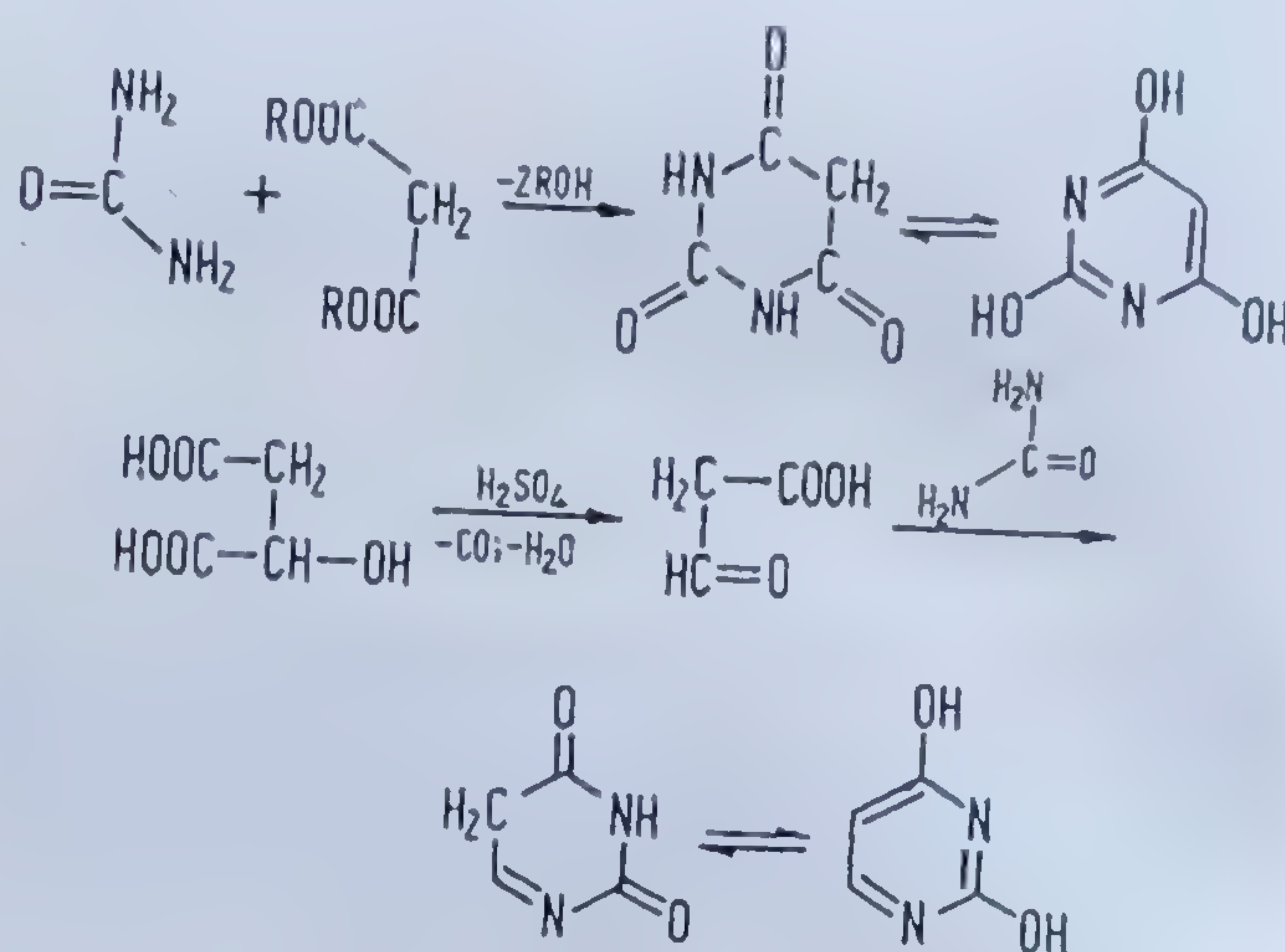
Metode de sinteză. Piridazina și pirimidina se obțin printr-o metodă generală constind în două etape distincte: o reacție de închidere a inelului heterociclic urmată de înlocuirea substituenților din nucleu pentru a ajunge la compusul dorit. De exemplu, pentru obținerea piridazinei se obține întâi 3,6-piridazindiol prin condensarea anhidridei maleice cu hidrazină (piridazindiolul este tautomer cu hidrazida acidului maleic). Îndepărtarea grupelor hidroxil din piridazindiol se face prin transformarea în clorderivat și reducerea catalitică a acestuia:



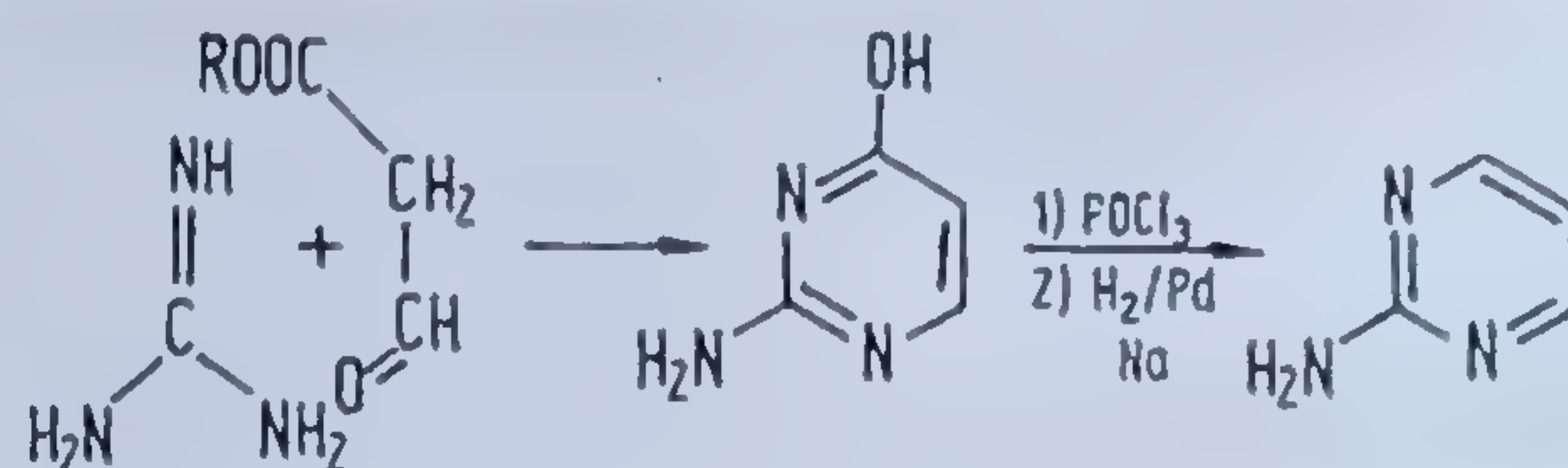
Pentru obținerea pirimidinei se efectuează reducerea (catalitică sau cu zinc) a clorderivaților obținuți din acid barbituric sau uracil:



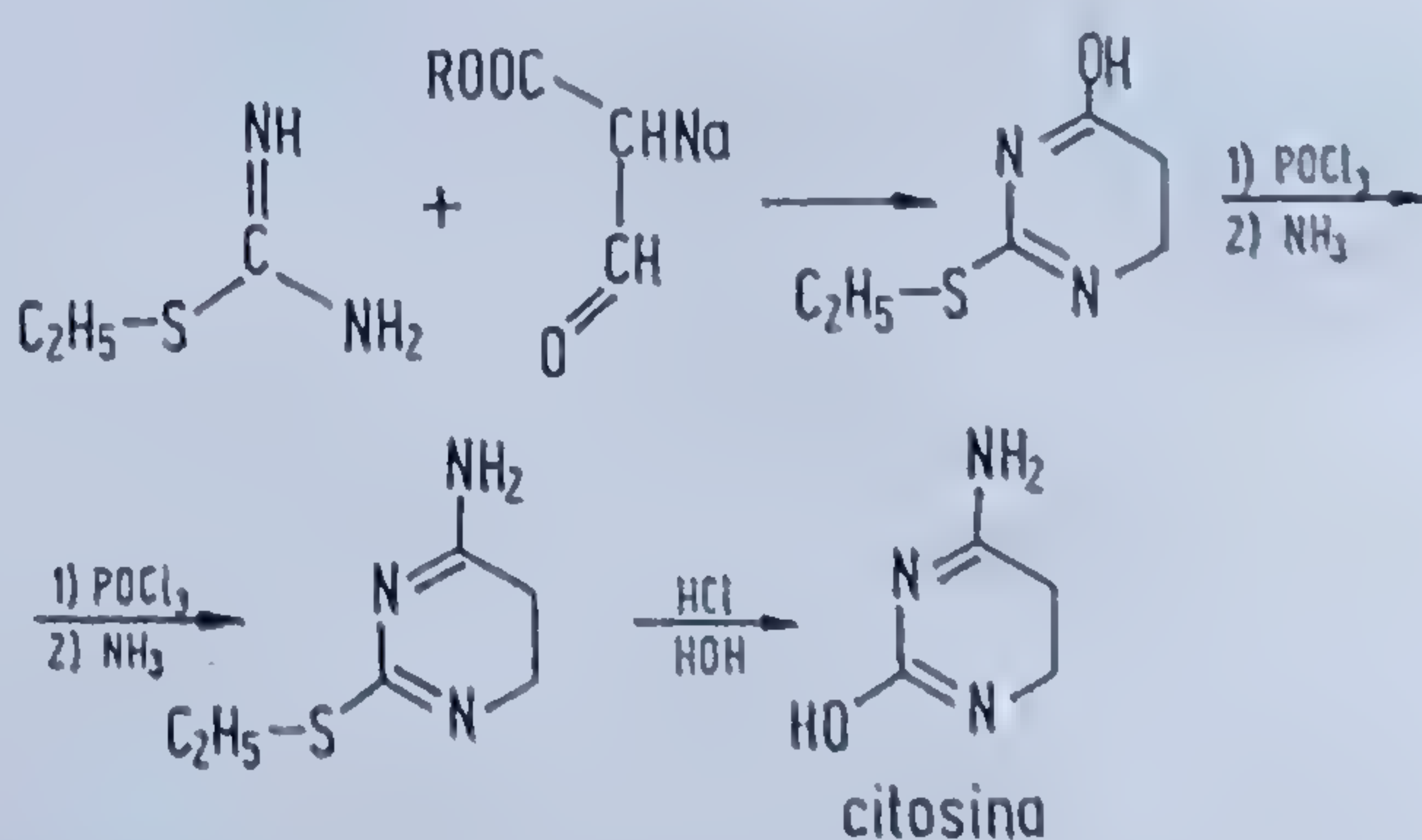
Sinteza acidului barbituric (2,4,6-trihidroxipirimidină) se realizează condensind ester malonic cu uree, iar a uracilului (2,4-dihidroxipirimidină) prin condensarea ureei cu acid maleic în prezența acidului sulfuric fumans:



Metoda de sinteză descrisă poate fi aplicată, variind corespunzător materiile prime pentru obținerea unor derivați importanți ai heterociclicului de bază. Astfel, înlocuind ureea cu guanidină în reacția cu esterul formilacetic sodat se obține 2-aminopirimidina, un intermediar în fabricarea medicamentului sulfadiazina:

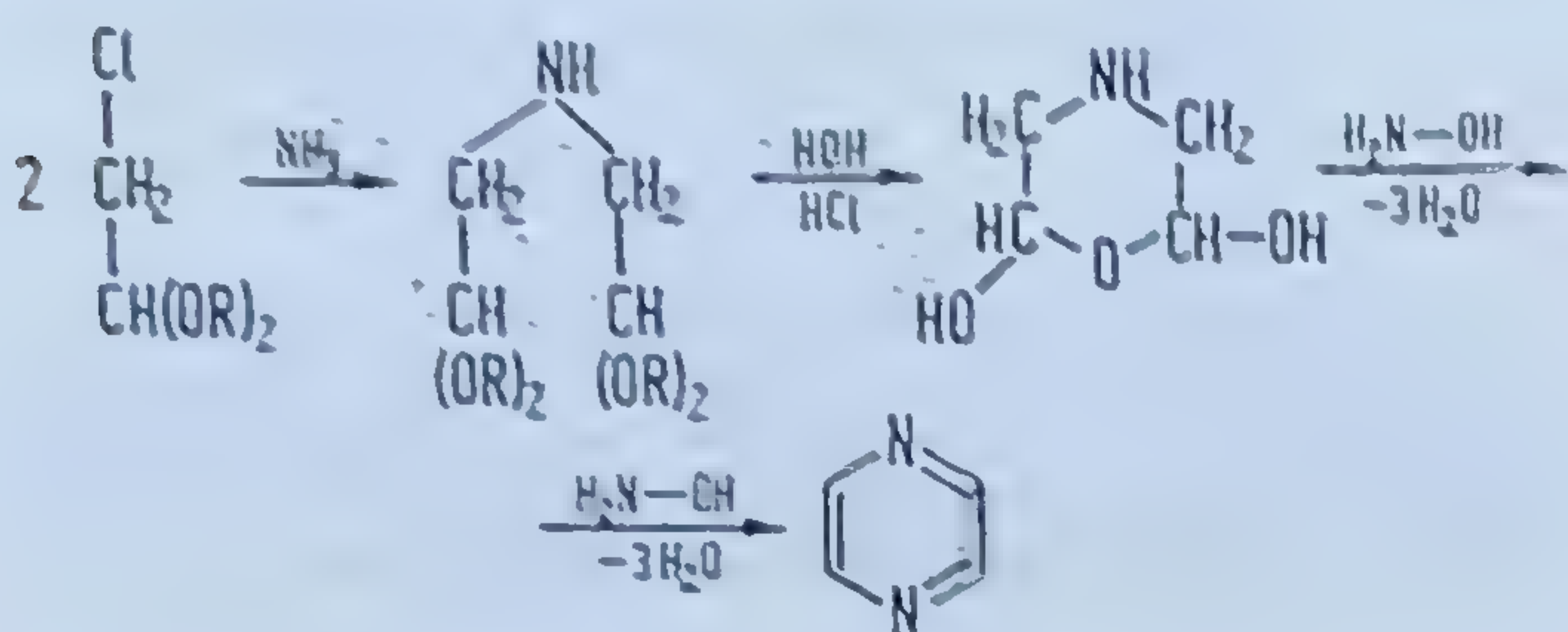


Prin condensarea S-etiltioureei cu același ester formilmalonic sodat se obține, după înlocuirea grupei hidroxil cu amino, citosina (2-hidroxi-4-aminopirimidina), o componentă a acizilor nucleici:

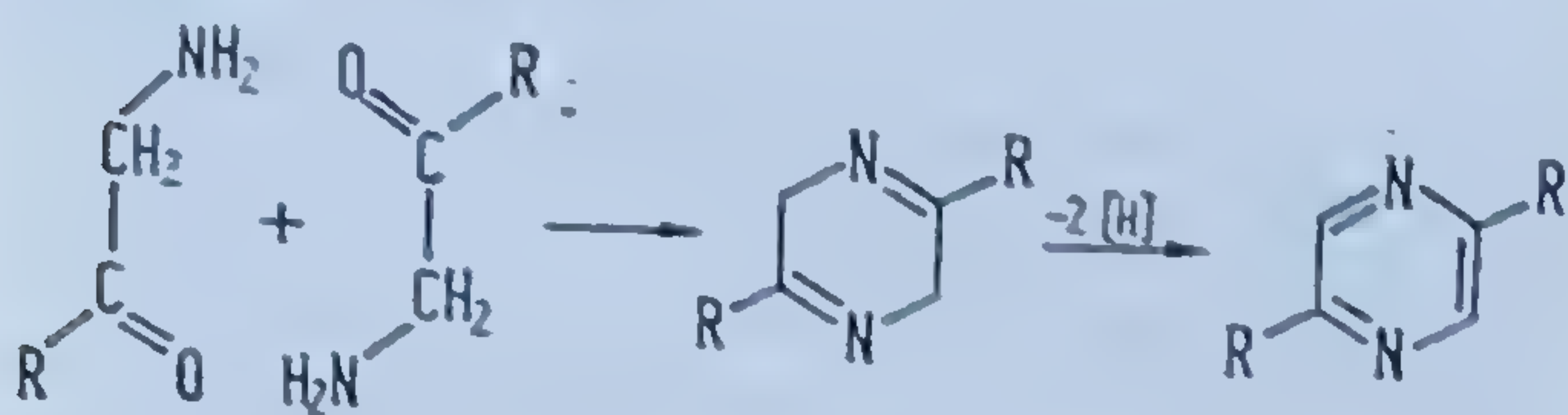


Pirazina se obține pornind de la acetalul cloroacetaldehidei care, prin tratare cu amoniac urmată de hidroliză, formează 2,6-dihidroxi-morfolina, aceasta din urmă trecând în pirazină

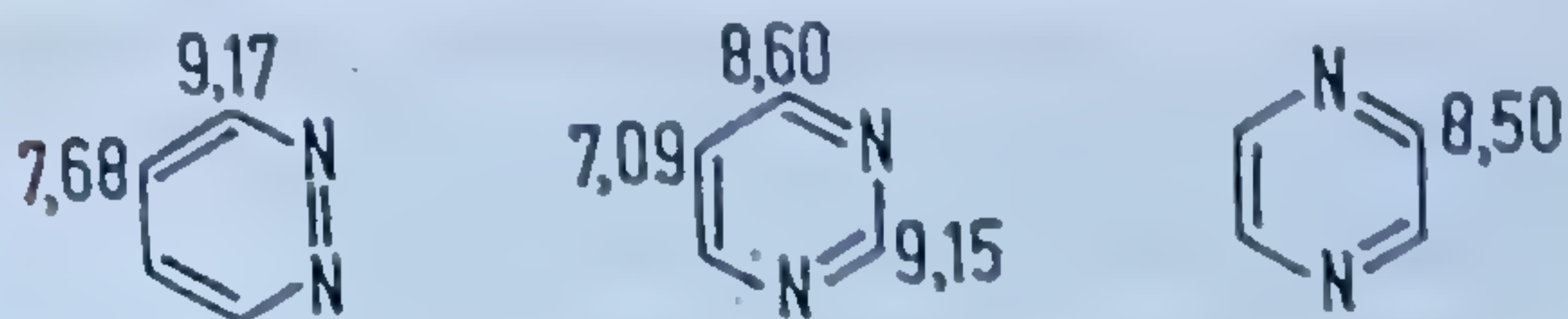
prin reacția cu hidroxilamină, la rece :



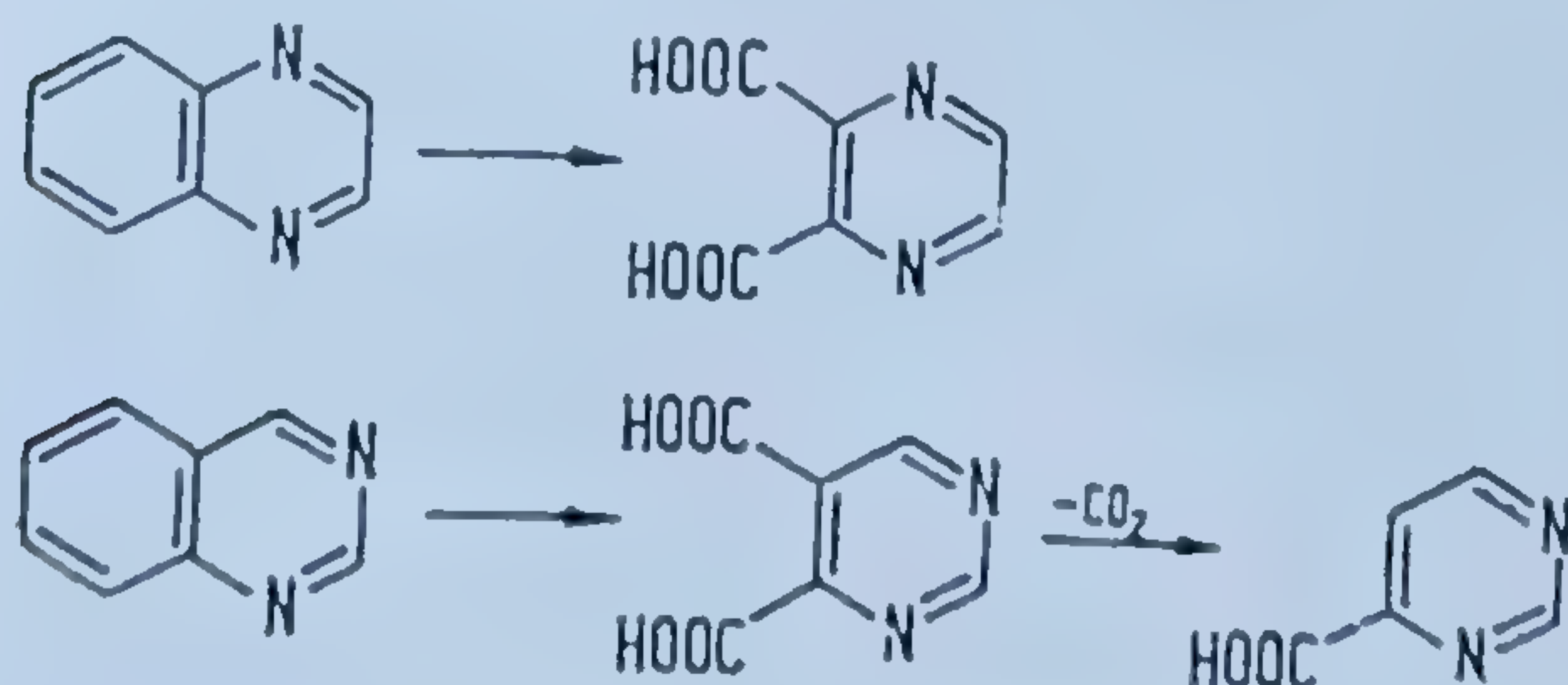
Deosebit de ușor pot fi obținute pirazine simetrice substituite prin autocondensarea în cataliză bazică a α -aminocetonelor urmată de o oxidare blândă :



Proprietăți fizice. Piridazina este un lichid incolor, p. f. 205°C, cu miros de piridină, ușor solubil în apă. Pirimidina este un compus incolor având p.t. 22,5°C și p.f. 124°C, ușor solubil în apă. Pirazina se prezintă sub formă de cristale ușor sublimabile având p.t. 57°C și p.f. 116°C. În spectrele ^1H -RMN protonii din d. au deplasări chimice tipice aromatice :

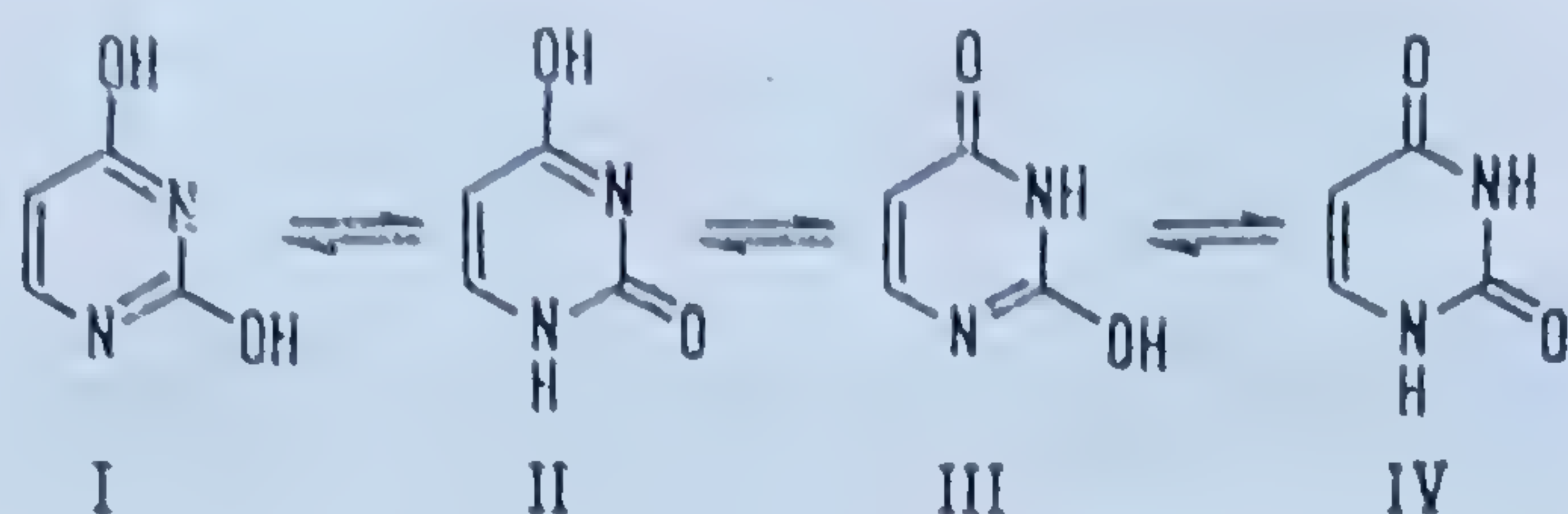


Proprietăți chimice. Bazicitatea d. este foarte scăzută; piridazina are în soluție apoasă o reacție slab bazică, pirimidina practic neutră și doar pirazina dă o reacție bazică față de turnesol. Măsurători exacte ale constantelor de aciditate ale acizilor conjugați ai d. arată că acestea sînt baze sensibil mai slabe decît piridina (de exemplu acidul conjugat al pirimidinei are $pK_a = 1,3$, iar cel al piridinei are $pK_a = 5,3$). Toate d. manifestă un caracter aromatic așa cum rezultă din stabilitatea termică deosebită și rezistența la oxidare. De exemplu, oxidarea benzodiazinelor (chinoxalină, chinazolină) duce la acizi carboxilici ai acestor diazine :



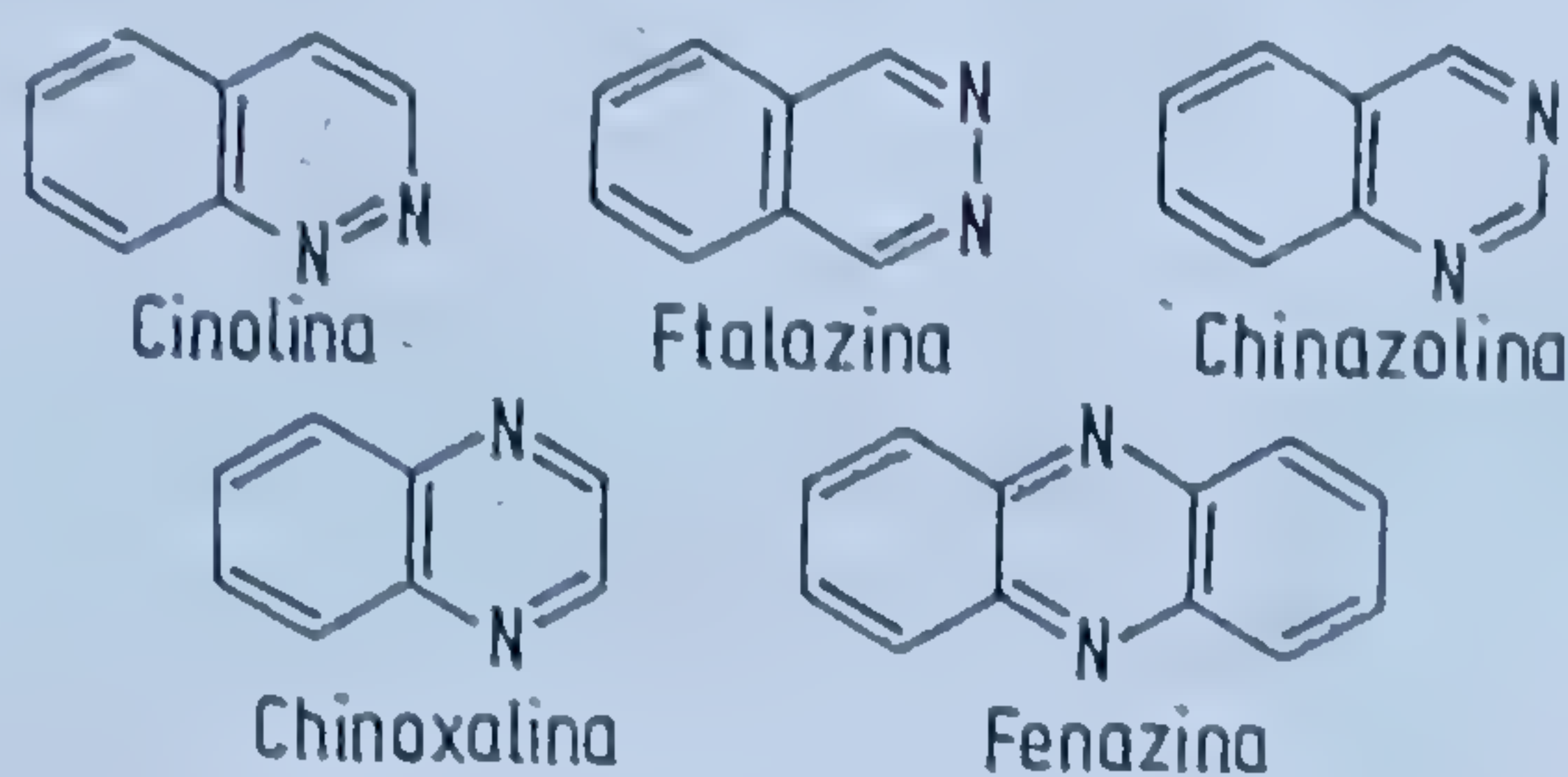
Derivații pirimidinei substituiți la nucleu cu grupe alchil, acil, halogen sau nitro au, de asemenea, caracter aromatic și se comportă asemănător piridinei. Introducerea de grupe hidroxil sau amino (îndeosebi în pozițiile 2, 4 și 6) conduce la atenuarea caracterului aromatic și la proprietăți „anormale”; de exemplu, hidroxipirimidinele nu au o reactivitate de fe-

noli. Această comportare se explică prin existența unei tautomerii de tip lactam-lactimă la hidroxi-derivații pirimidinei. În cazul uracilului există următoarele forme, în echilibru predominând tautomerul cu structură dublu lactamică (amidică, IV) :



Substituția electrofilă la d. are loc cu mare greutate sau deloc. Se cunosc reacții de nitrare sau halogenare numai la d. substituite cu grupe OH sau NH₂ și numai în poziția 5, cea mai puțin săracă în electroni. Substituția nucleofilă este mult ușurată: poate avea loc atât reacțiile cu amidură de sodiu (Cieibabin), conducînd la 4-aminopirimidină, cît și reacții de substituție ale unor grupări de tipul Cl, OR, SR cu reactanți nucleofili (H₂O, NH₃). Grupele metil din pozițiile 2, 4 și 6 sînt acidificate suficient de mult pentru a constitui componente metilenice reactive în reacții de condensare cu compuși carbonilici.

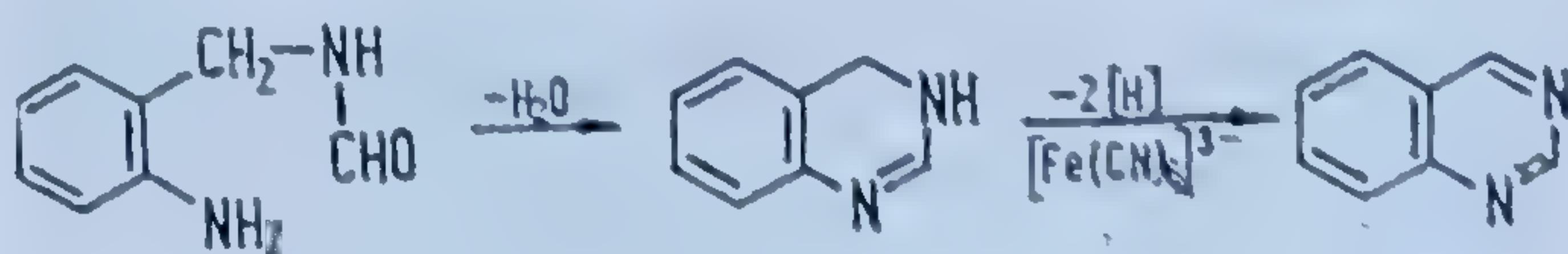
D. cu nucleee condensate. Cel mai importanți reprezentanți din această clasă sînt benzodiazinele. Denumirile nesistematice corespunzătoare principalelor structuri sînt :



Purina (imidazolpirimidina) și pteridina (pirazinpirimidina) conțin, de asemenea, nucleee de d. condensate (v. *Purine, Pteridine*).

Cinolina, substanță solidă, incoloră, p.t. 39°C. **Ftalazina**, substanță solidă, incoloră, p.t. 91°C, se obține din aldehidă ftalică și hidrazină. Ftalhidrazida (care poate fi privită ca tautomerul dihidroxiftalazinei) se obține prin încălzirea anhidridei ftalice cu hidrat de hidrazină. 3-Amino-ftalhidrazida (numită și *luminol*) prezintă chemiluminiscență intensă la oxidare.

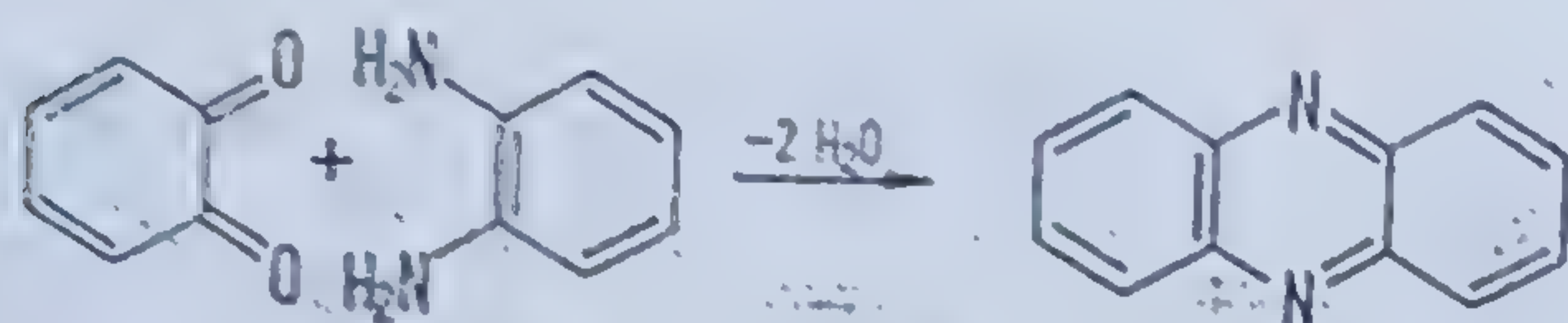
Chinazolina, substanță solidă, incoloră, p.t. 48°C, p.f. 243°C, se obține din N-formil-o-aminobenzilamină printr-o condensare intramoleculară (Schiff) urmată de oxidarea cu fericianură de potasiu :



Chinoxalina, substanță incoloră, p. t. 27°C, p. f. 229°C, ușor solubilă în apă și solvenți organici. Se obține prin condensarea o-fenilen-diaminei cu gloxal. Inelul chinoxalinic apare în vitamina B₂ (v. *Vitamine*).

Fenazina, substanță solidă, incoloră, p. t. 171°C, p. f. peste 300°C, fără descompunere. Este o bază slabă, se dizolvă în acizi tari; ea și celelalte d. manifestă rezistență la substituția

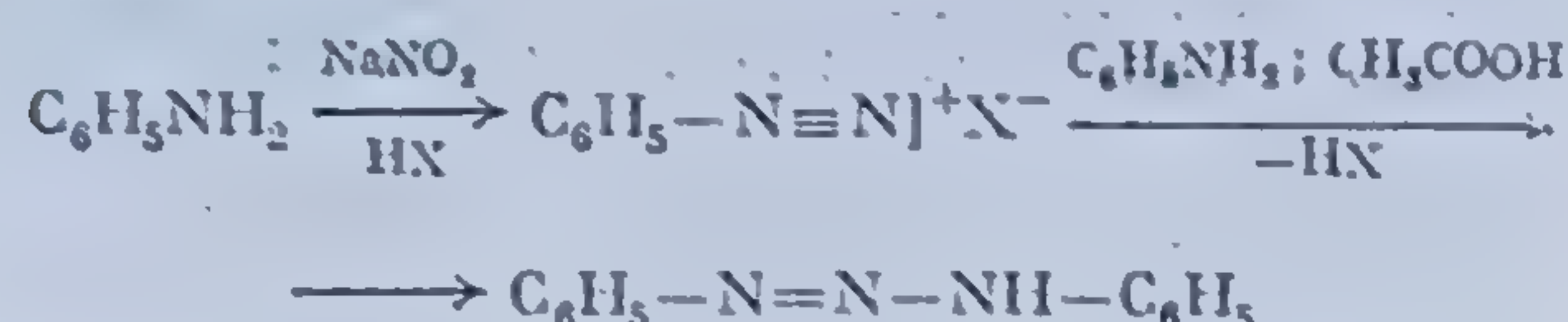
electrofilă și dă ușor reacții de substituție nucleofilă. Se obține prin condensarea *o*-chinonei cu *o*-fenilendiamină (reacția poate fi generalizată pentru β -naftochinonă, fenantrachinonă și *o*-diamine aromatice).



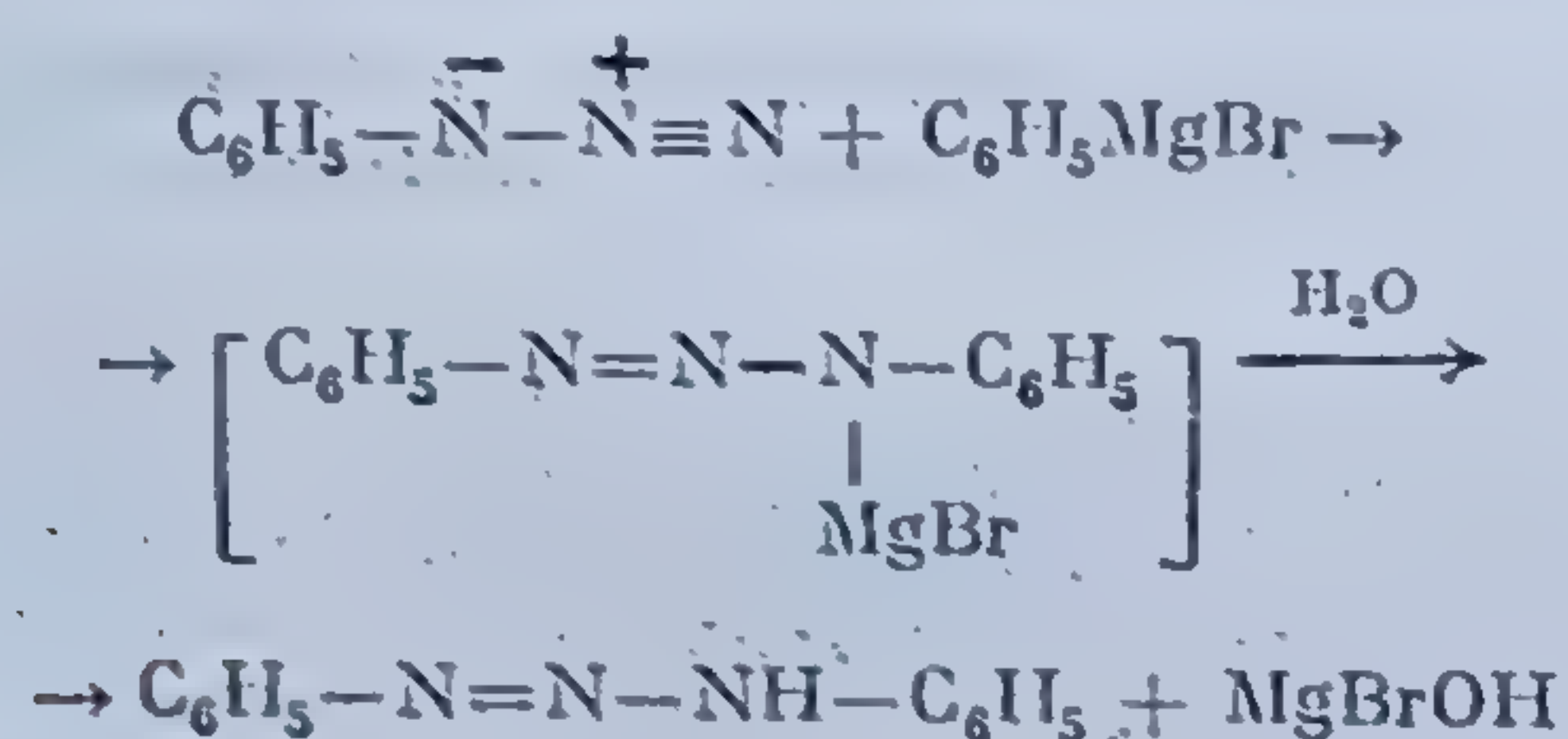
Derivați cu structură de N-fenilfenaziniu sînt componenți ai coloranților safraninici.

DIAZOALCANI e DIAZODERIVATI ALIFATICI

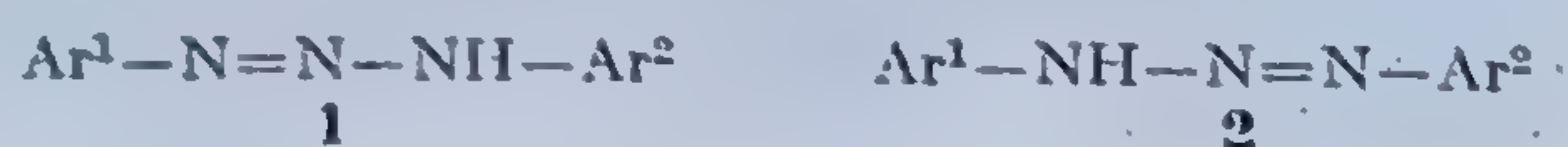
DIAZOAMINO BENZEN, * difeniltriazenă, $C_6H_5-N=N-$
 $-NH-C_6H_5$, masa mol. 197, foile galben-aurii (din al-
 cool etilic), p. t. $98^\circ C$, solubil în eter etilic și benzen, moderat
 solubil în alcool etilic fierbinte, insolubil în apă și acizi mine-
 rali diluați. D. a fost obținut prima oară, în 1862, de P.
 Griess. Metoda actuală de obținere constă în diazotarea ani-
 linei cu cantitatea pe jumătate de nitrit stoechiometric nece-
 sară și tamponarea soluției cu acetat de sodiu până când so-
 luția nu mai conține acid mineral, ci numai acid acetic. În
 acest moment precipită d. sub formă de cristale galbene, in-
 solubile în apă:



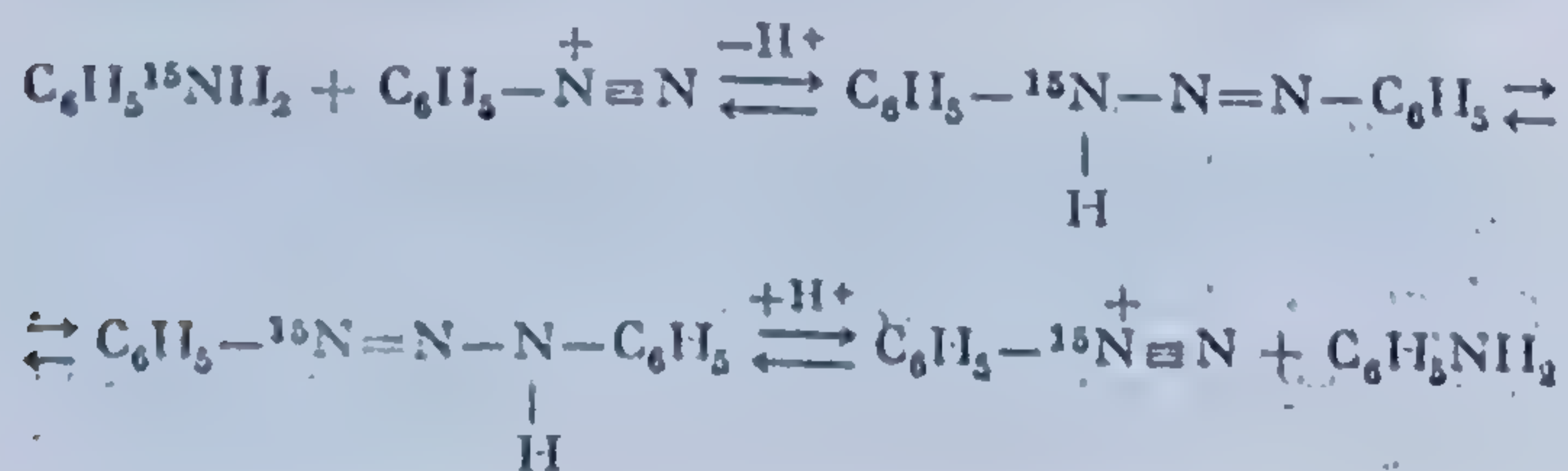
În locul acidului azotos, pentru diazotare se mai pot utiliza esteri ai acidului azotos sau clorură de nitrozil. Și în acest caz, pentru ca reacția să fie cât mai completă este important ca acidul clorhidric format să fie neutralizat cât mai repede. **D.** se mai poate obține și din azidobenzen și bromură de fenilmagneziu și descompunerea magnezianului, intermediar rezultat, cu apă:



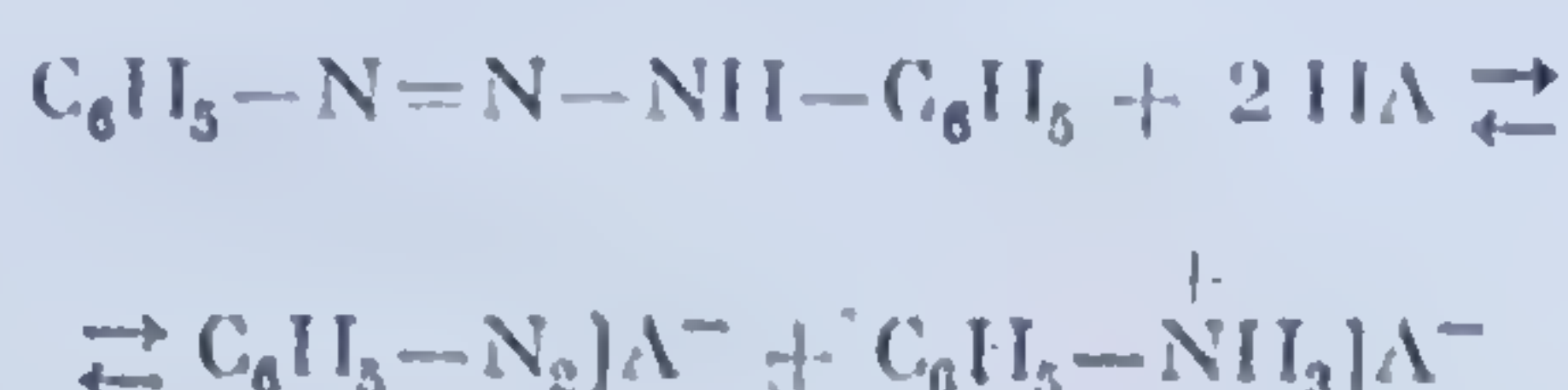
În cazul derivaților d. ce conțin două grupe aril diferite, lipsa de izomerie arată că cei doi tautomeri 1 și 2 se transformă rapid unul într-altul:



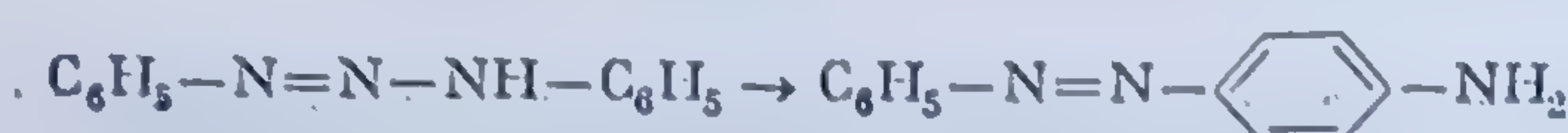
S-a putut arăta că dacă anilina marcată cu ^{15}N reacționează cu ionul de benzondiazoniu nemarcat, o parte din ^{15}N se incorporează în ionul de diazoniu. Aceasta arată că și în cazul d. echilibrul tautomer $1 \rightleftharpoons 2$ este rapid:



La tratare cu acizi, d. se descompune în sarea de diazoniu și anilină :



Acest echilibru stă la originea multor reacții cunoscute. Astfel, transpoziția d. la *p*-aminoazobenzen care se efectuează prin încălzirea d. cu anilină și acid clorhidric este o transpoziție intermoleculară; ionul de diazoniu format în mediu acid cupulează cu anilina formând *p*-aminoazobenzenul:



O serie de alte reacții cunoscute ale d. se bazează, de asemenea, pe descompunerea acestuia în starea de benzen-diazoniu. Astfel, în condiții de hidroliză (acid clorhidric apos) se obține fenol și anilină, prin tratarea d. cu HCl în prezență de clorură cuproasă se formează clorbenzen și anilină, iar la încălzire cu fenol, *p*-hidroxi-lazobenzen și anilină; în aceste condiții se observă reacțiile normale ale ionului de diazoniu, înlocuirea cu OH sau Cl și cuplarea cu fenol. Grupa NH din d. se comportă normal: ea poate fi alchilată cu iodură de metil și acilată cu cloruri acide sau fosgen. La tratare cu iodură de etilmagneziu se degajă etan, formându-se compusul organomagnezian al d. La reducerea d. cu zinc și acid acetic molecula se rupe formându-se fenilhidrazină și anilină. Descompunerea termică a d. rupe, de asemenea, molecula cu degajare de azot și formare de radicali $C_6H_5\cdot$ și $C_6H_5NH\cdot$. În funcție de condițiile de reacție acești radicali se pot stabiliza formând bifenil, difenilamină, aminobifenil sau produși de reacție cu solventul.

D. se utilizează în industria coloranților, pentru obținerea *p*-aminoazobenzenului sau drept componentă de cuplare (generator de sare de diazoniu) pentru formarea pe fibră a coloranților azoici (v. și *Diazoaminoderivat*).

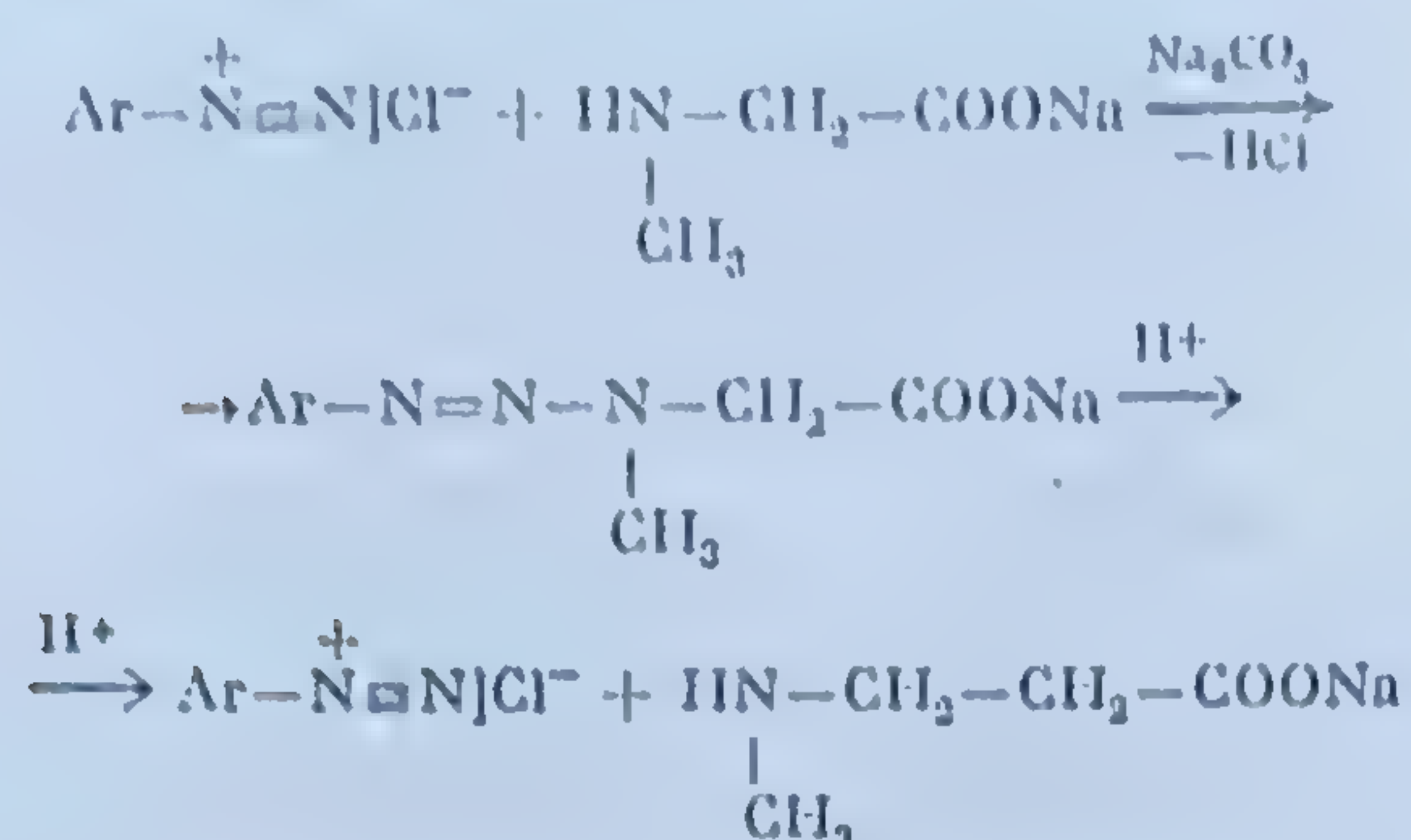
DIAZOAMINODERIVAT, compus rezultat prin cuplarea unor săruri de diazoniu aromatice la atomul de azot al unei amine primare sau secundare:



unde: X este anionul unui acid mineral, R'-hidrogen, alchil sau aril, iar R''-alchil sau aril. Cuplările de acest fel se efectuează în mediu slab acid sau alcalin, uzual prin tamponare cu acetat de sodiu sau carbonat de sodiu. D. sînt stabili în mediu alcalin; sub acțiunea unui exces de acid mineral, la rece, se scindează în amine și sarea de diazoniu respectivă. Dacă amina inițială $\text{HNR}'\text{R}''$ a fost o amină aromatică primară ($\text{R}' = \text{H}$; $\text{R}'' = \text{aryl}$), la scindarea acidă intervine adeseori migrarea grupei diazo, rezultînd un amestec al sărurilor

de diazoniu $\text{Ar}-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}|\text{X}^-$ și $\text{R}''-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}|\text{X}^-$ și aminele primare respective ArNH_2 și $\text{R}''\text{NH}_2$. În anumite condiții scindarea acidă este urmată de o recuperare la nucleul aromatic (transpoziție) cu formare de coloranți *p*-aminoazoici (de exemplu, 4-aminoazobenzen). Pentru a se obține săruri de diazoniu stabile și solubile, în vederea utilizării lor în vopsitorie, acestea se cupleză la atomul de azot al anionilor amine (agenți de stabilizare) alifatică sau aromatică (de obicei secundare), care conțin și grupe acide (SO_3H , COOH) ce pot forma săruri alcaline solubile. De regulă, sarea de diazoniu respectivă se tratează cu amina stabilizatoare în mediu alcalin, la cea 10°C , iar diazoderivatul se precipită prin salifiere, se filtrează și se usucă. La utilizare d. se scindează prin acidulare, eliberând sarea de diazoniu cu capacitate normală de cuplare, potrivit următorului exemplu în care se folosește sarcosină ca

amină stabilizatoare :



Dintre aminele stabilizatoare fac parte : sarcosina, N-metil-taurina, acizii 4-sulfoantranilici, N-metil- și N-etil-sulfoantranilici, guanilureea sulfonată, amine heterociclice cu grupe solubilizante etc.

II. sînt comercializați în amestec cu componente de cuplare de tipul Naftol AS. Materialul textil se imprimă cu acest amestec și se expune apoi la vapori de acid acetic pentru a se regenera sarea de diazoniu inițială, care cuplează instantaneu cu componenta de cuplare. Coloranții astfel formați pe fibră, lipsiți de grupe solubilizante sînt foarte rezistenți la spălare (V. și Diazolare).

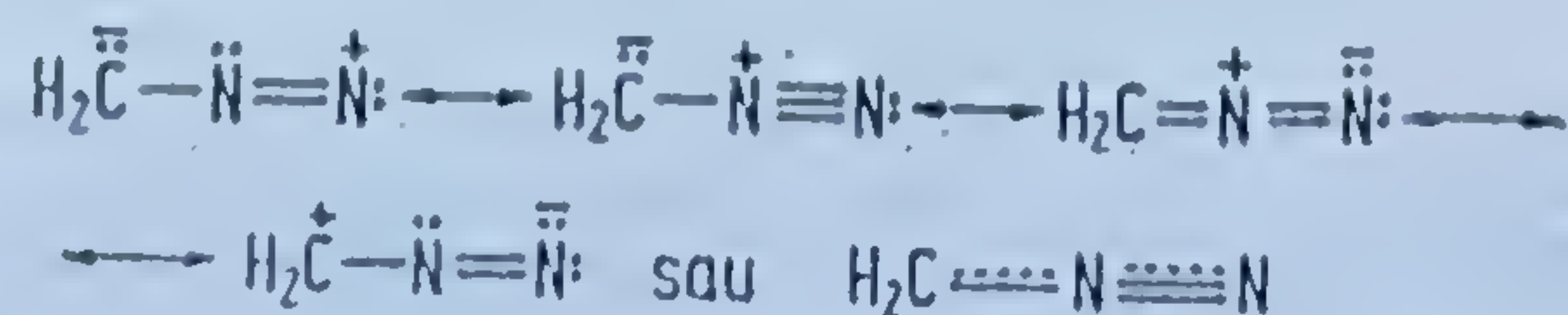
Bibl.: Saunders, K. H., *The Aromatic Diazo-Compounds and their Technical Applications*, ed. 2, Arnold, London, 1950; *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, ed. 4, Chemie-Verlag, 1975, vol. 10, p. 109; Floru, L., Urseanu, F., Tărăbășanu, C., Palea, R., *Chimia și tehnologia intermediarilor aromatici și a coloranților*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980, p. 316.

DIAZODERIVAȚI ALIFATICE, compuși chimici care derivă formal de la alcani prin substituirea a doi atomi de hidrogen geminali cu o grupă diazo $=\text{N}_2$, astfel încît unul dintre atomii de azot este nesubstituit, deci în poziție terminală. Celălalt doi substituenți ai atomului de carbon pot fi H, radicali alchil, aril, acil, carbalcoxi etc. Formula generală a

d. a. corespunde la : $\begin{matrix} \text{R}' \\ | \\ \text{R}-\text{C}=\text{N}_2 \end{matrix}$ în care R și R' sînt substituenți de tipul :

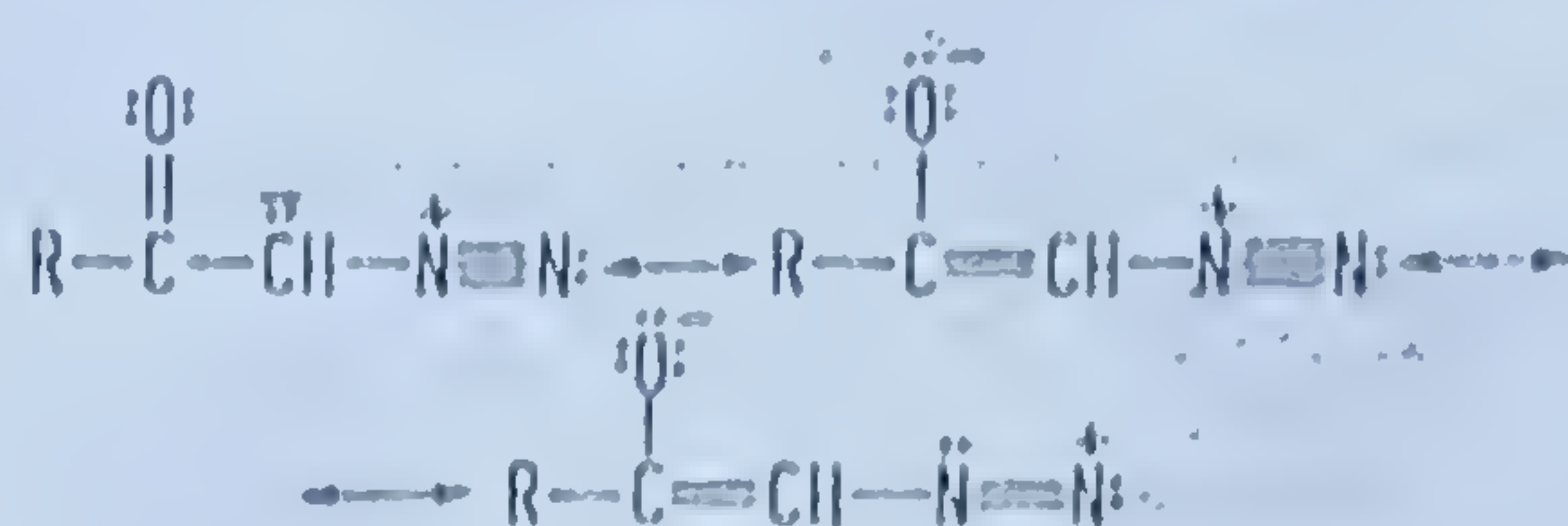
R	R'	Denumire
alchil	H, alchil	Diazoalcani
aryl	H, alchil, aril	Arildiazoalcani
acil	H, alchil, aril	Diazoetone
carbalcoxi	H, alchil, aril	Diazoesteri

Structura d. a. nu poate fi reprezentată printr-o formulă unică, ci prin hibrizi de rezonanță în care delocalizarea electronilor π conduce la centre cu densitate electronică diferită la atomii de carbon și azot. Structurile limită pentru diazometan, CH_2N_2 , cel mai simplu reprezentant al clasei, pot fi redată astfel :

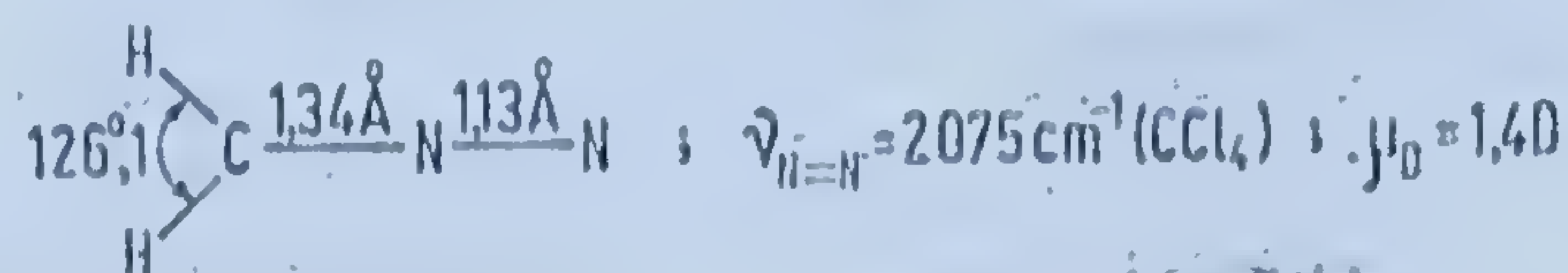


În cazul d.a. cu substituenți electronoatrăgători (carbonil, carbalcoxi, aril), extinderea conjugării duce la stabilizarea suplimentară a moleculei. De exemplu, în cazul unei diazo-

cetone repartiția electronilor poate fi redată prin încă două structuri limită în care este implicată și legătura carbonil :



Structura liniară a grupei diazo este confirmată pentru diazometan de măsurători de distanțe interatomice, spectrele de infraroșu, dipolmoment etc.



Lungimea legăturii C-N este mai mică decît cea a unei legături simple (1,47 Å), iar distanța $\text{N}=\text{N}$ este mai lungă decît a unei legături triple $\text{N}\equiv\text{N}$ (1,09 Å). Spectrele de infraroșu prezintă pentru legătura diazo frecvențe de absorbție $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ (2020-2150 cm^{-1}) la valori mai mari decît cele corespunzătoare vibrațiilor legăturii $\nu_{\text{N}-\text{N}}$ (1570-1630 cm^{-1}) în azoderivați alifatici și mai mică decît în sărurile de arildiazoniu, pentru care $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ se situează în domeniul 2230-2310 cm^{-1} . Valoarea redusă a dipolmomentului în cazul diazometanului indică faptul că gruparea diazo este un dipol slab, ponderea structurilor limită cu sarcini întregi, în special, la atomii terminali fiind redusă. Deși diazometanul a fost descoperit încă din anul 1894, de Pechmann, structura sa a fost elucidată definitiv în anul 1960, odată cu sinteza diazirinei. Prima formulă, ciclică, ciclo-diazometanul sau diazirina, a fost propusă de T. Curtius (1899). Formula aciclică se datorează lui Angell (1907). Formula ciclică, diazirina, nu explică proprietățile chimice ale diazometanului. Diazirina obținută de Paulsen (1960), Schmitz și Ohme (1961-1964) din formaldehidă și cloramină sau oxidarea diaminometanului cu hipoclorit a fost caracterizată complet, avînd proprietăți deosebite de cele ale diazometanului. Formula liniară propusă de Angell prezintă inconvenientul decetului de electroni la atomul de azot central, inacceptabil din punctul de vedere al teoriei electronice, ceea ce conduce la formularea hibrizilor de rezonanță menționați. Izomerii care corespund formulei moleculare CH_2N_2 sînt următorii :

$\text{CH}_2=\text{N}_2$: diazometan ; $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$: ciclo-diazometan (diazirină) ; $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$: izodiazirină ; $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$: cianamidă ;

$\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$: izocianamidă ; $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{H}$: carbo-

diimidă ; $\text{H}-\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{H}$: nitrilimină (izodiazometan). Dintre izomerii diazometanului menționați, diazirina și cianamida au putut fi sintetizați și caracterizați, dovedindu-se a fi stabili. Nitrilimina, tautomerul diazometanului, se obține la tratarea diazometanului cu metililitiu sau trifenilmetilsodiu, urmată de hidroliză blîndă, și este stabilă la temperaturi joase. La alcalinizare cu KOH se regenerează diazometanul, iar cu apă se formează formilhidrazina $\text{OHC}-\text{NH}-\text{NH}_2$. Proprietăți. Termenii inferiori sînt gaze la temperatura camerei, termenii superiori sînt lichizi sau chiar solizi. Sub acțiunea luminii și căldurii, catalizatorilor (metale, săruri, acizi) d.a. se descompun. Cromoforul diazo conferă d.a. culoare de la galben la roșu. Principalele proprietăți ale d.a. sînt redată în tabelul 1.

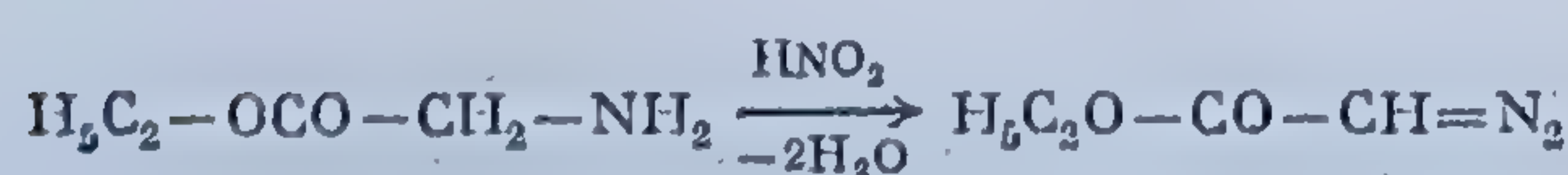
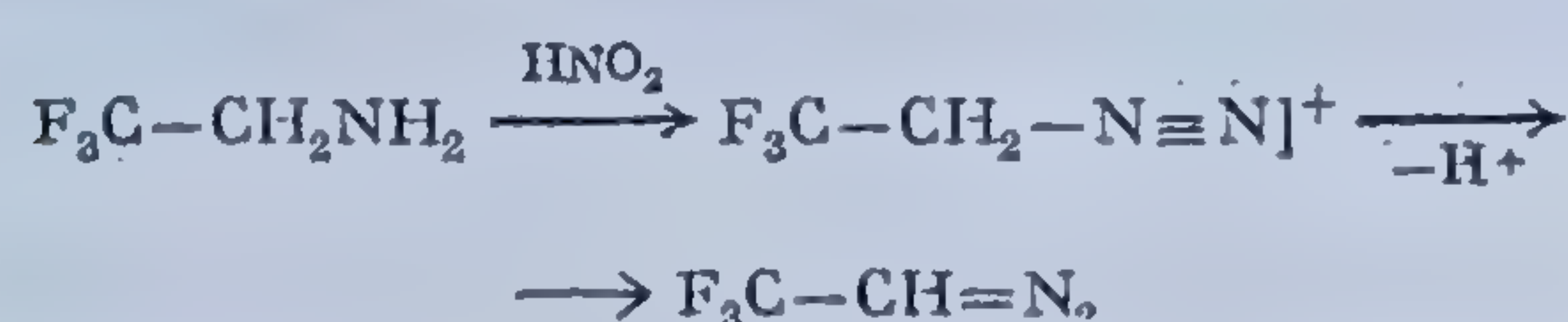
Tabelul 1

Diazoderivat	Formula	P.f., °C (mmHg)	P.t. °C	Stabilitate (15 °C)
Diazoalcani :				
Diazometan	CH_2N_2	-24(760)	-145	exploziv
Diazoetan	CH_3CHN_2	-18(89)	—	desc. rapid
2-Diazopropan	$(\text{CH}_3)_2\text{CN}_2$	-30(14)	—	desc. rapid
Fenildiazometan	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_2$	81(15)	-29	stabil
Difenildiazometan	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}_2$	—	29	stabil
2,2,2-Trifluorometildiazometan	$\text{F}_3\text{C}-\text{CHN}_2$	13,5(752)	—	instabil
Diazociclopentadiena	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} = \text{N}_2$	5,3(50)	-23	foarte stabil
Diazoetone :				
Diazoacetona	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHN}_2$	49(13)	—	desc. lent
ω -Diazoacetofenona	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CHN}_2$	—	50	desc. foarte lent
Azibenzil	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CN}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	—	70	stabil
Dibenzoildiazometan	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CN}_2$	—	114	stabil
Diazoesteri :				
Diazoacetat de etil	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-\text{CHN}_2$	47(15)	-22	desc. lent
Diazoacetat de <i>t</i> -butil	$t\text{-BuOCO}-\text{CHN}_2$	51(12)	—	desc. lent
Diazomalonat de etil	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{CN}_2$	108(15)	—	stabil

Datorită instabilității lor, d. a. nu se izolează ca substanțe, în majoritatea cazurilor ei se prepară în soluție (eter, clorură de metilen, clorform etc.) și se utilizează mai departe ca atare în sinteze. Concentrațiile maxime nepericuloase sînt sub 10 % la o temperatură sub 10...15°C. Concentrațiile soluțiilor de d. a. se determină cu acid benzoic sau derivați substituiți ai acestuia, cum sînt acidul 4-cloro-, 4-nitro- sau 3-nitro-benzoic. Diazometanul este o substanță cancerigenă, la fel ca și precursorii săi nitrozaminele (nitrozometilureea, nitrozometiluretanul). Este un toxic puternic pentru piele, căile respiratorii, provocînd astm bronșic, bronhopneumonii și emfizem. Întrucît d. a. sînt substanțe periculoase, datorită toxicității mari și pericolului de explozie, se recomandă generarea lor *in situ*, în soluții cît mai diluate, ventilație cît mai eficientă a spațiului și contact cît mai redus.

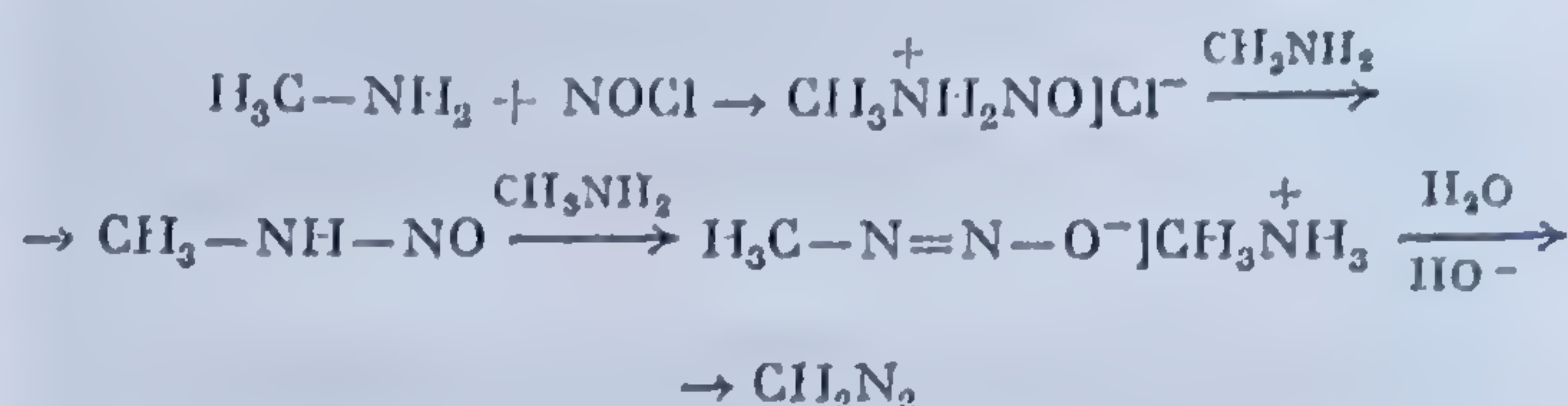
Obținere. D. a. se obțin prin metode directe sau transferul grupei diazo.

— **Diazotarea aminelor alifatice** chiar la temperaturi coborîte (-80°C) conduce la alcooli, sărurile de diazoniu eliminînd mai ușor molecula de azot decît un proton din poziția α . Reacția reușește doar cînd în poziția adiacentă grupei amino există substituenți acceptori de electroni, cum sînt CF_3 sau grupări carbalcoxi, care favorizează eliminarea protonului vicinal din ionul de diazoniu :

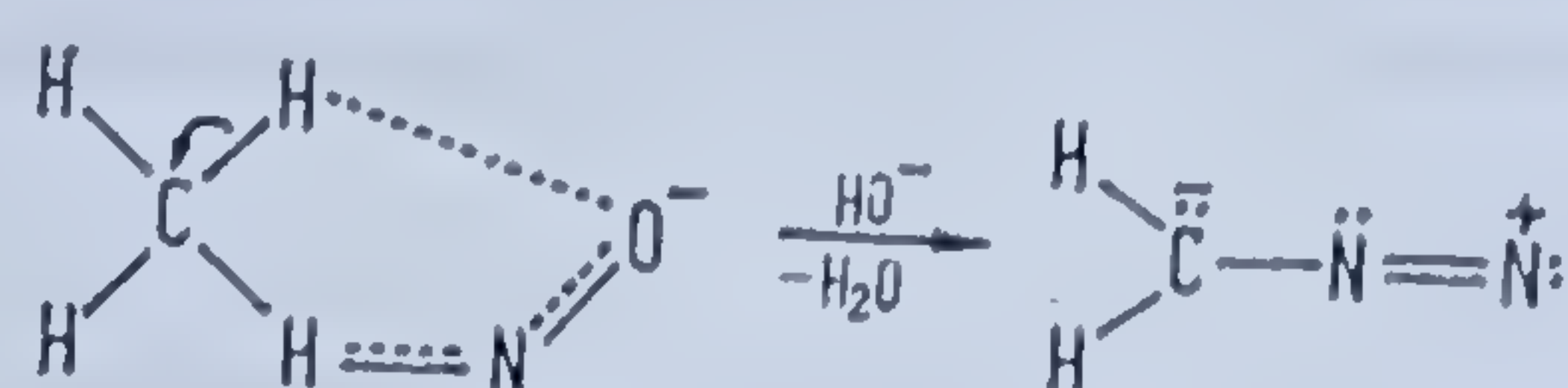


Esterul diazoacetic este primul d. a. sintetizat, de T. Curtius, în 1883, la cca 25 de ani după descoperirea sărurilor de aril-diazoniu de P. Griess. Diazotarea esterului etilic al glicocolului se realizează cu nitrit de sodiu și acid sulfuric la o temperatură sub 10°C. Diazoesterul se separă din masa de reacție în eter de petrol și apoi se distilă la presiune redusă (p.f. 34°C la 7-8 mmHg). Randamentul reacției este de cca 70%. La temperaturi foarte coborîte (-70°C, -80°C) se poate obține prin nitrozarea metilaminei cu clorură de nitrozil metilnitrozamina, care, în mediu alcalin, se scindează în di-

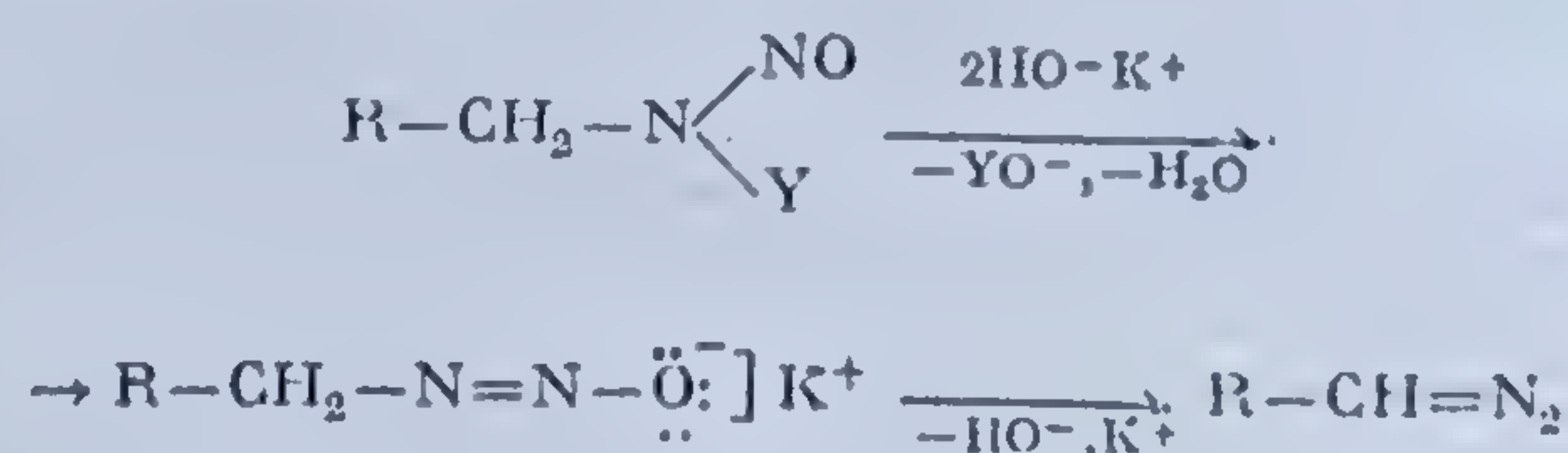
azometan cu randament de 50-60 % :



Reacția decurge prin intermediul metildiazotatului, izolabil în multe cazuri și caracterizat. Eliminarea protonului are loc din acest intermediar cu structură *els*, stabilizat prin legătură de hidrogen intramoleculară :

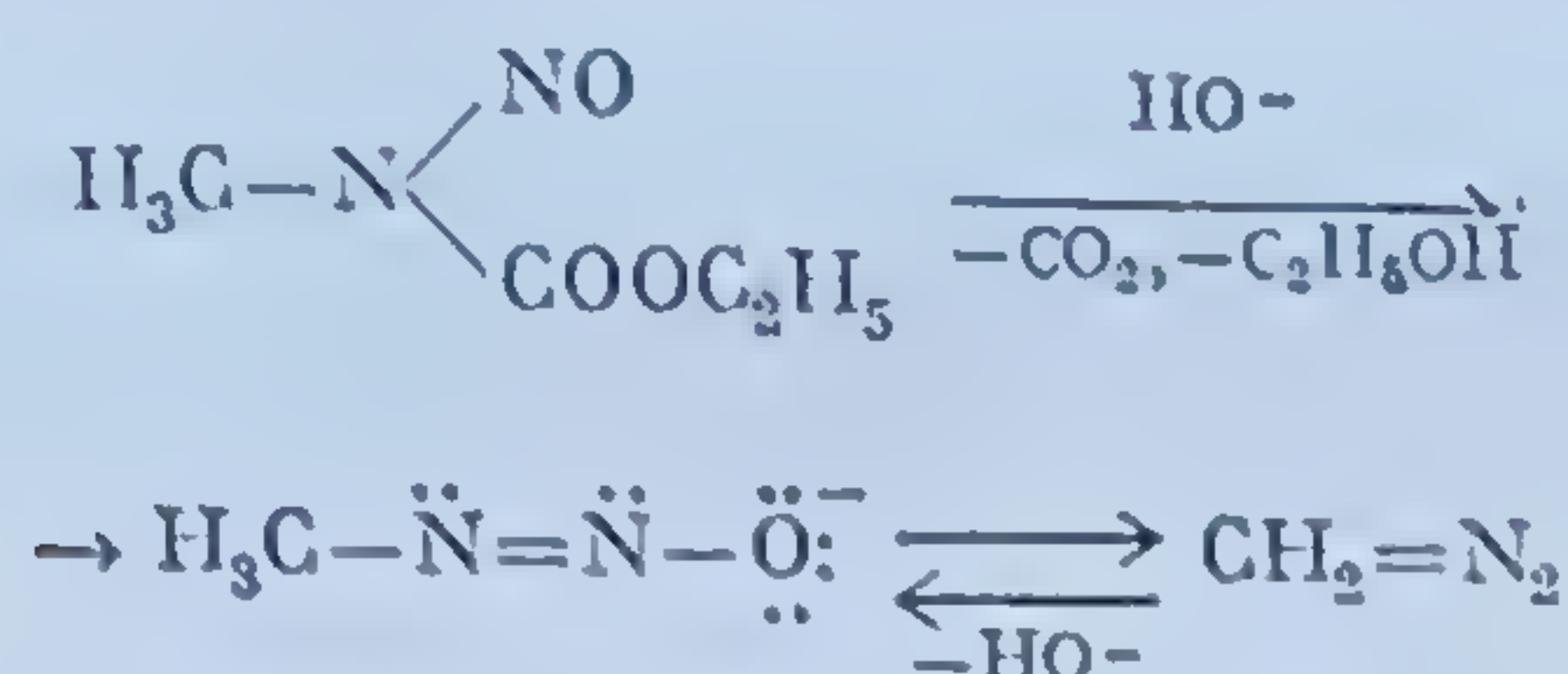


— **Scindarea alcalină a *N*-nitrozo-*N*-acilaminelor** a fost aplicată pentru prima dată de H. von Pechmann, în 1894, și constă în dezacilarea nitrozaminelor cu grupe acceptoare sub acțiunea hidroxizilor alcalini. Intermediar se formează alchil-diazotatul menționat, izolabil ca sare de potasiu, ce se scindează în diazoalcan și ionul HO^- :

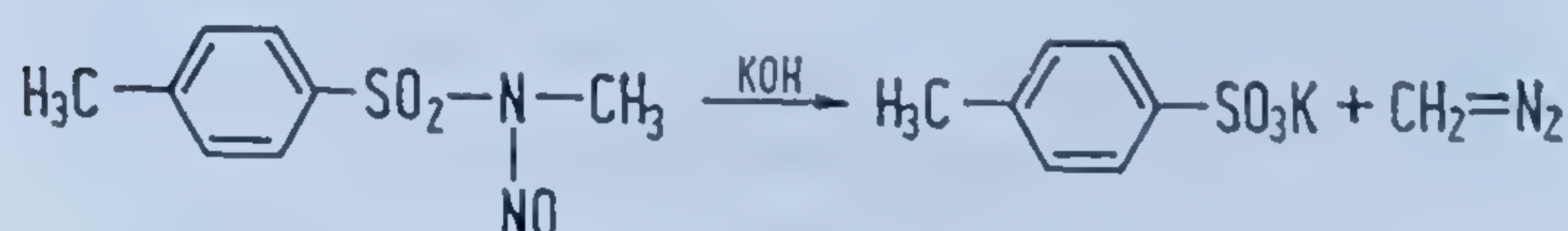


unde Y este o grupă acceptoare de tipul CONH_2 (nitrozoalchiluree), CO_2R (nitrozoalchiluretan), $-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-\text{NO}_2$ (nitrozonitroguanidină), $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (nitrozotolilsulfonamidă), COR (nitrozoacilamine) etc. Materiile prime, alchilamidele, fiind ușor accesibile, iar reacțiile de nitrozare efectuîndu-se *in situ*, fac ca această metodă să fie cea mai utilizată, în diverse variante, în funcție de instabilitatea sau toxicitatea precursorilor. Diazometanul a fost obținut de Pechmann prin

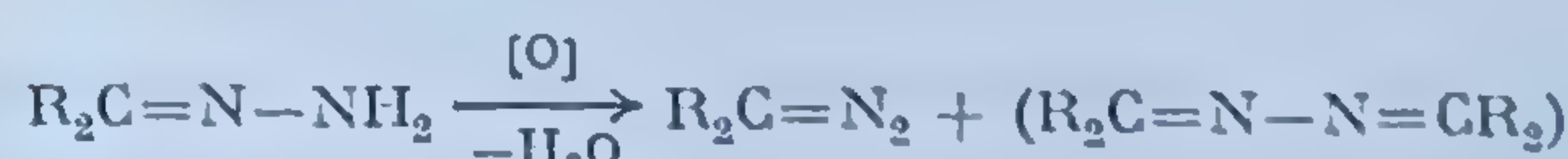
saponificarea N-nitrozo-N-metiluretanului :



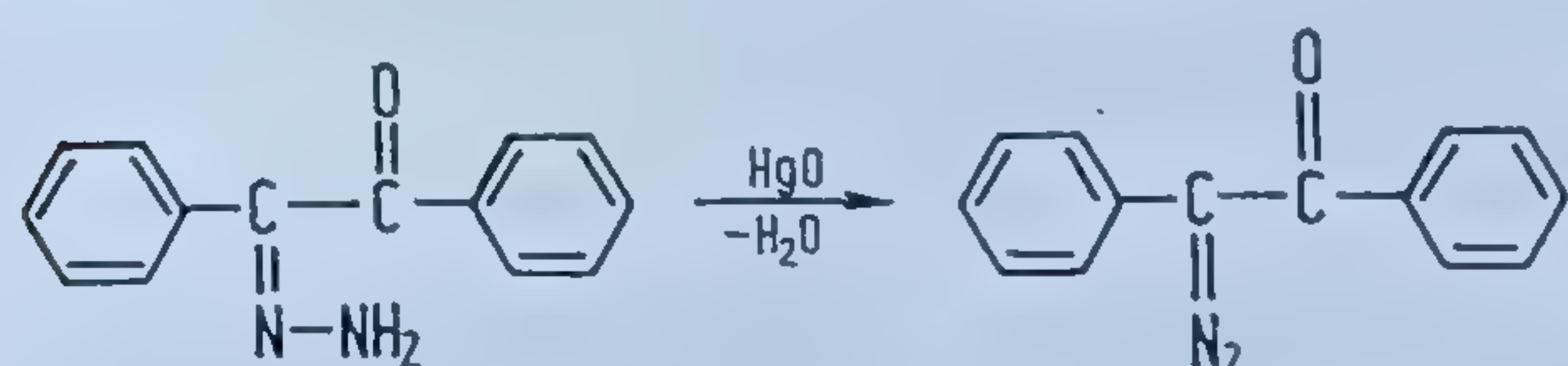
Reacția se realizează cu KOH în metanol, iar diazometanul se captează în solvenți (eter, dioxan). La distilare se antrenează și metanol care deranjează în reacțiile ulterioare. Pentru eliminarea acestui inconvenient scindarea se poate efectua și cu sodiu în etilenglicol. Diazoalcanii superiori se obțin cu randamente acceptabile prin scindarea N-nitrozo-β-alkilaminoizobutiricetonelor cu alcoxidul corespunzător ciclohexanolului. N-Metil-N-nitrozo-p-tolilsulfonamida, produs comercial obținut relativ ușor prin reacția p-toluensulfoclorurii cu metilamină urmată de nitrozare, este stabilă și nu are acțiune iritantă sau cancerigenă, fiind precursorul cel mai indicat pentru sinteza diazometanului. Prin scindare alcalină, în soluție alcoolică sau eterică, se obține diazometanul cu randament de 70% :



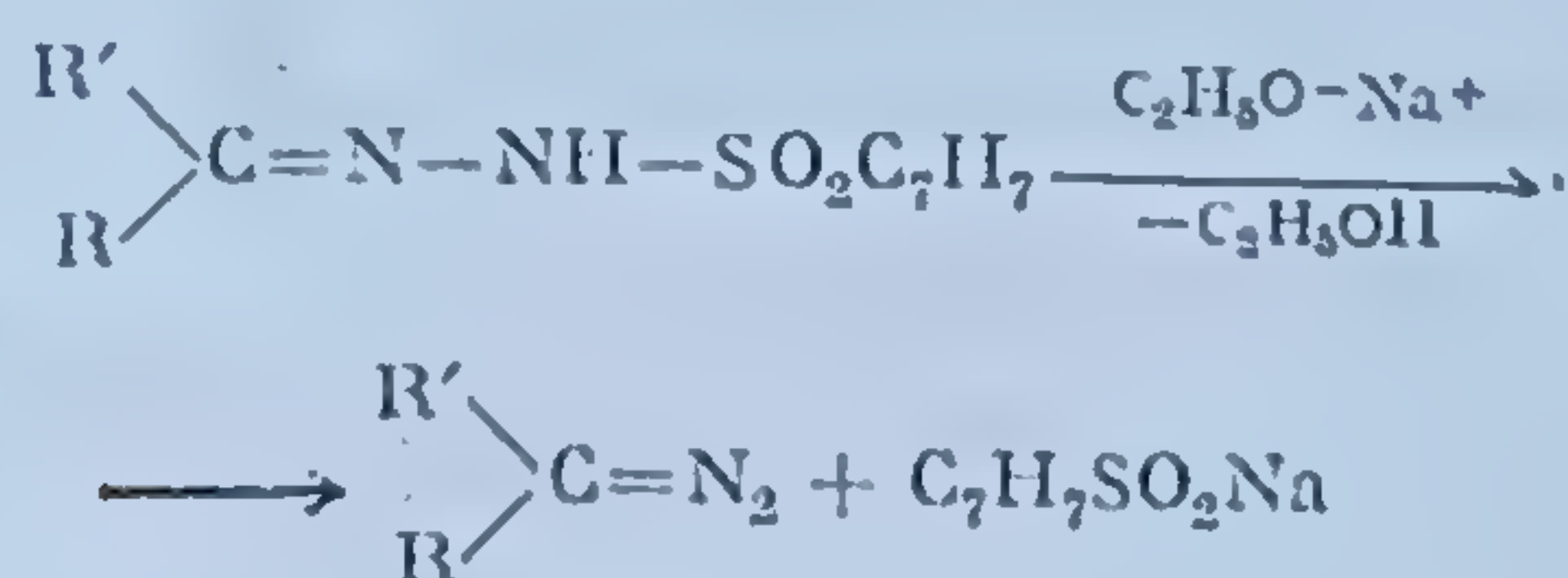
— Oxidarea hidrazonelor, ușor accesibile prin reacția de condensare a aldehydelor și cetonelor cu hidrazină, se aplică în mod special pentru obținerea arildiazoalcanilor :



Oxidarea se realizează cu tetraacetat de plumb, oxizi metalici (HgO, Ag₂O, MnO₂, Ni₂O₃) sau chiar cu oxigen în prezența alcoxizilor. Reacția se realizează în solvenți inerti ca eter de petrol, benzen, cloroform, eter, la temperaturi joase. În reacție se mai formează, mai ales în cazul aldazonelor, ca produși secundari azinele provenite prin adiția carbenelor la diazoderivați. Reacția se aplică și în cazul monohidrazonelor compuşilor α-dicarbonilici când se obțin α-diazocetone :



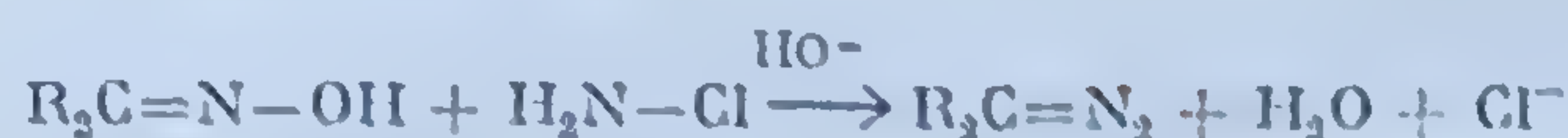
— Reacția Bamford-Stevens de scindare a tosilihidrazonelor compuşilor carbonilici aromatici în soluții alcoolice cu alcoxizi :



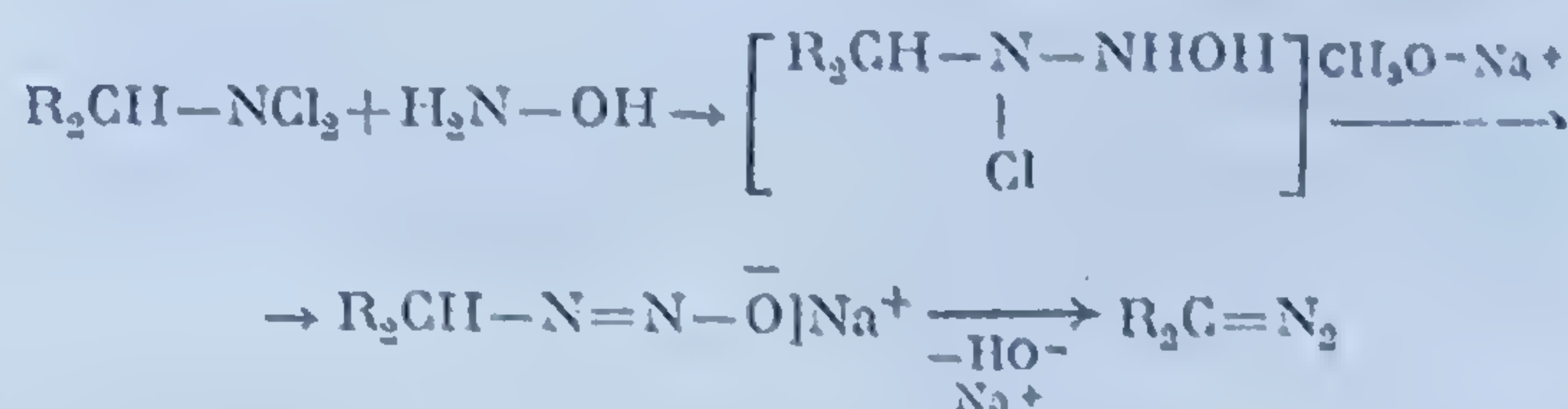
unde R este aril, iar R'=H, alchil. Randamentul reacției este de 60–65%, fiind determinat de reacția secundară de inserție a carbenului (provenită din d. u.) la legătura N–H din tosilihidrazonă.

— Sinteza Forster prin care sărurile de sodiu ale oximelor tratate cu cloramine sau cu hidroxilamina acidului o-sulfo-

nic se transformă în d.a. :

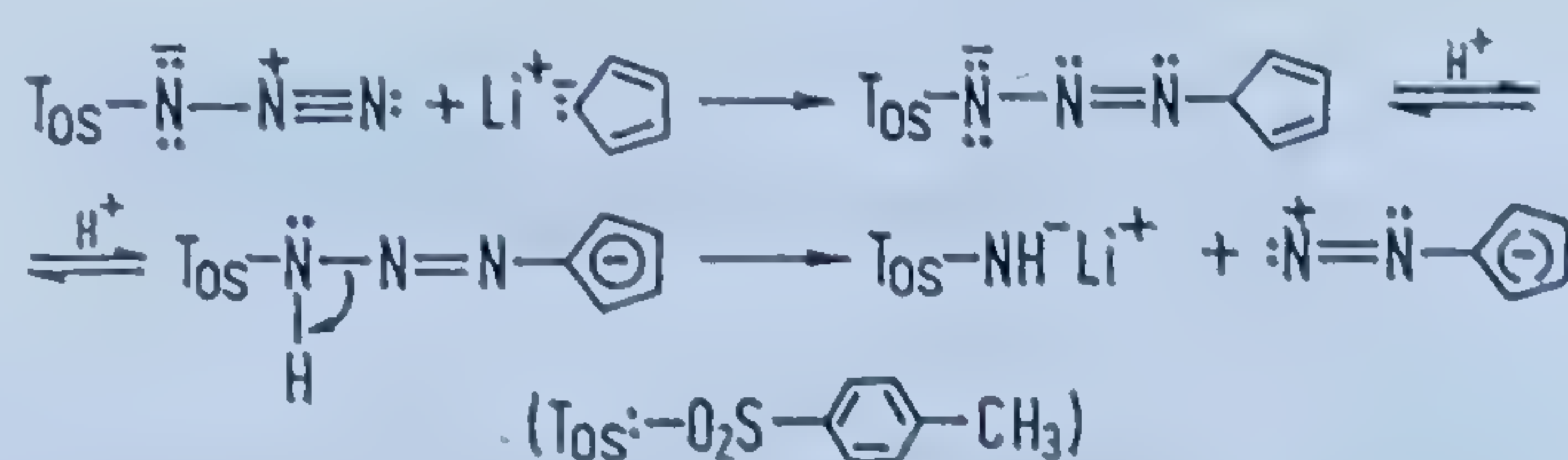


Reacția se aplică și în cazul N,N-dicloraminelor cu hidroxilamină, în prezența metoxidului de sodiu :

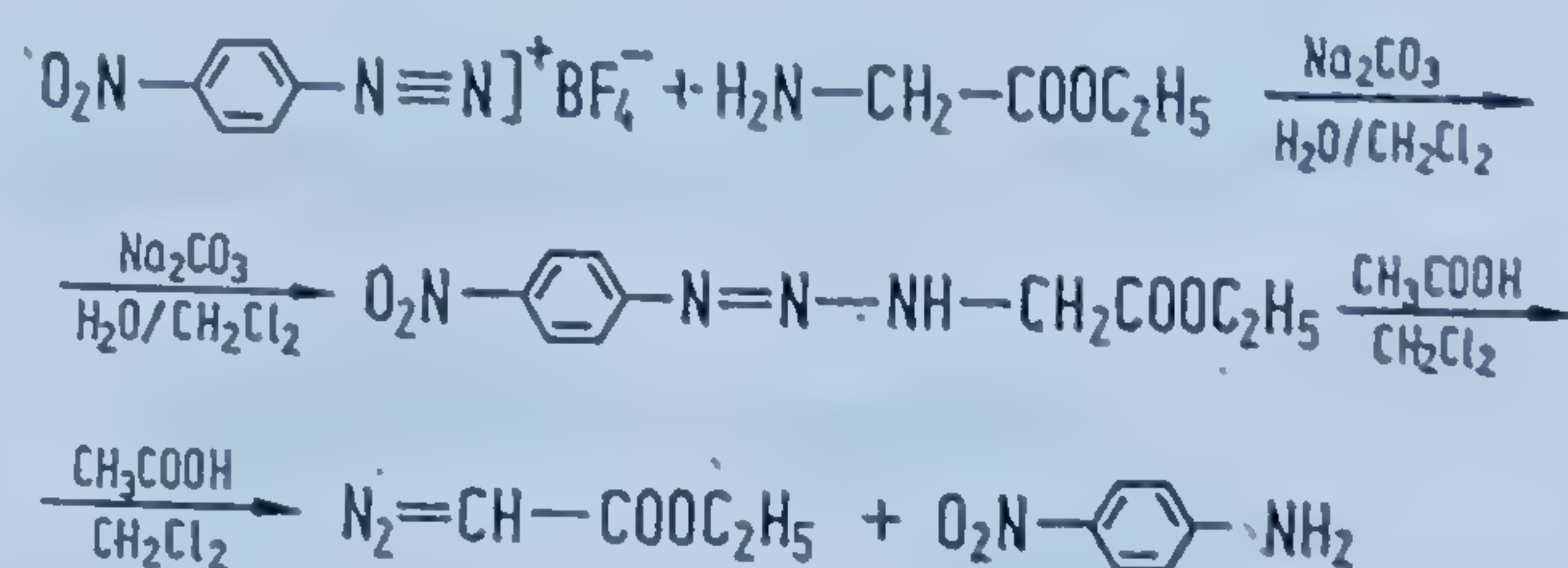


În general, randamentul reacției este mic. Prin această metodă se obține din formaldoximă și cloramină diazometanul, cu un randament de 70–75%.

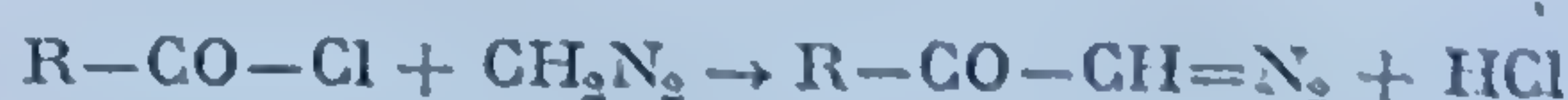
— Transferul grupei diazo prin reacții de substituție se realizează în cazul compuşilor organometalici cu tosilaizidă. Reacția se aplică cu succes în cazul ciclopentadienilului :



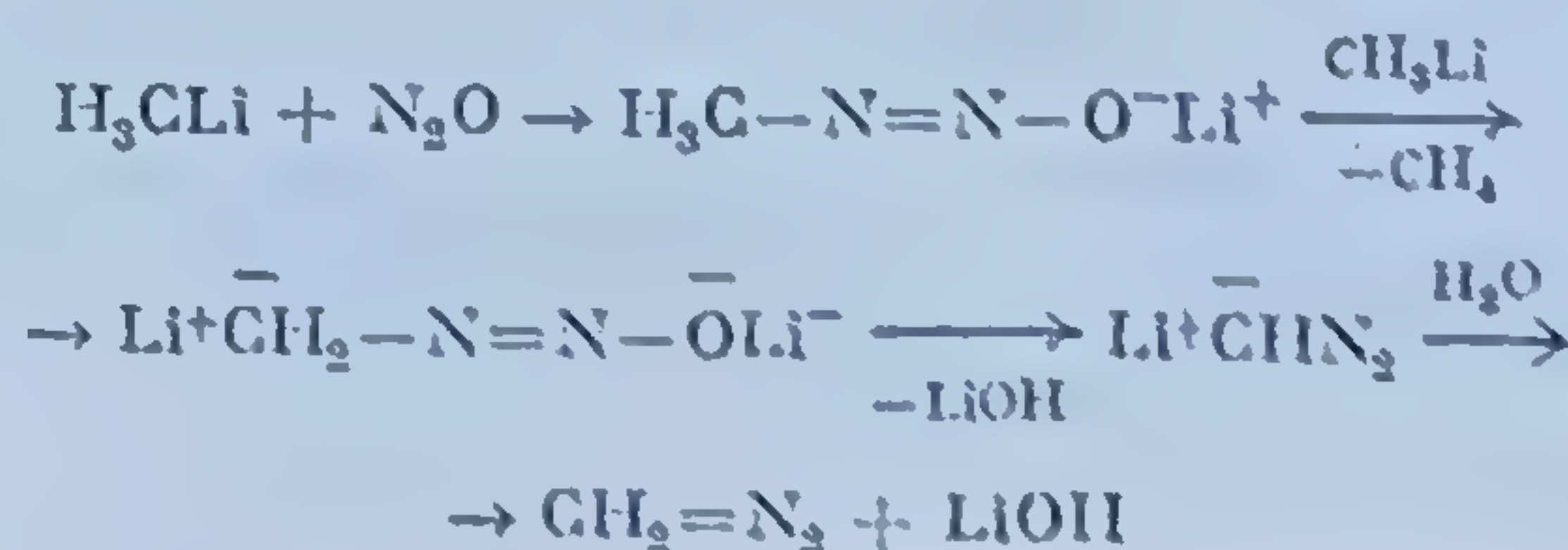
Grupe diazo se poate transfera și de la sărurile de arildiazoniu. De exemplu, esterul diazoacetic se poate obține prin reacția dintre tetrafluoroborat de p-nitrobenzendiazoniu și esterul etilic al glicinei :



Prin dezlocuirea clorului se obțin diazocetone, prin reacția Arndt-Eistert, din cloruri acide și diazometan :



— Metode speciale pentru obținerea diazometanului. La tratarea metililitului sau trifenilfosfinmetilenei cu protoxid de azot se obține metildiazotatul :

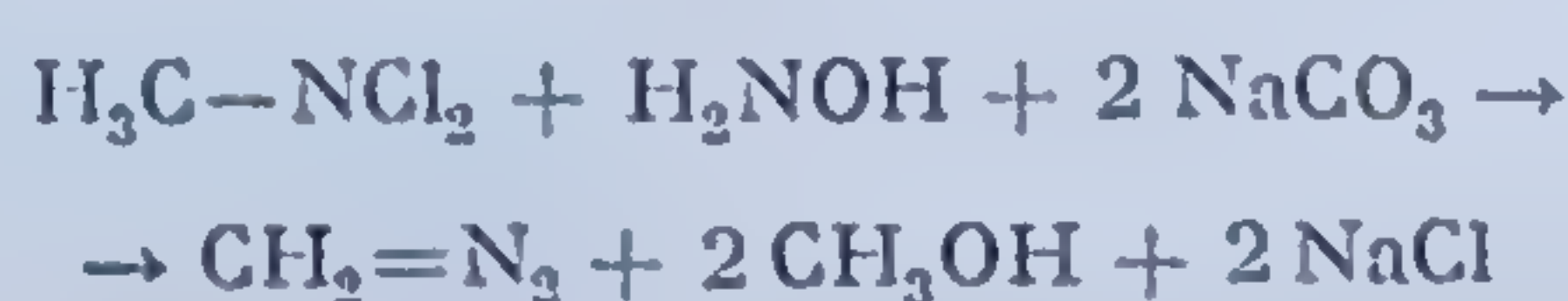


Staudinger, în încercarea de a obține diazocian din hidrazină și cloroform, a obținut diazometanul cu randament mic :

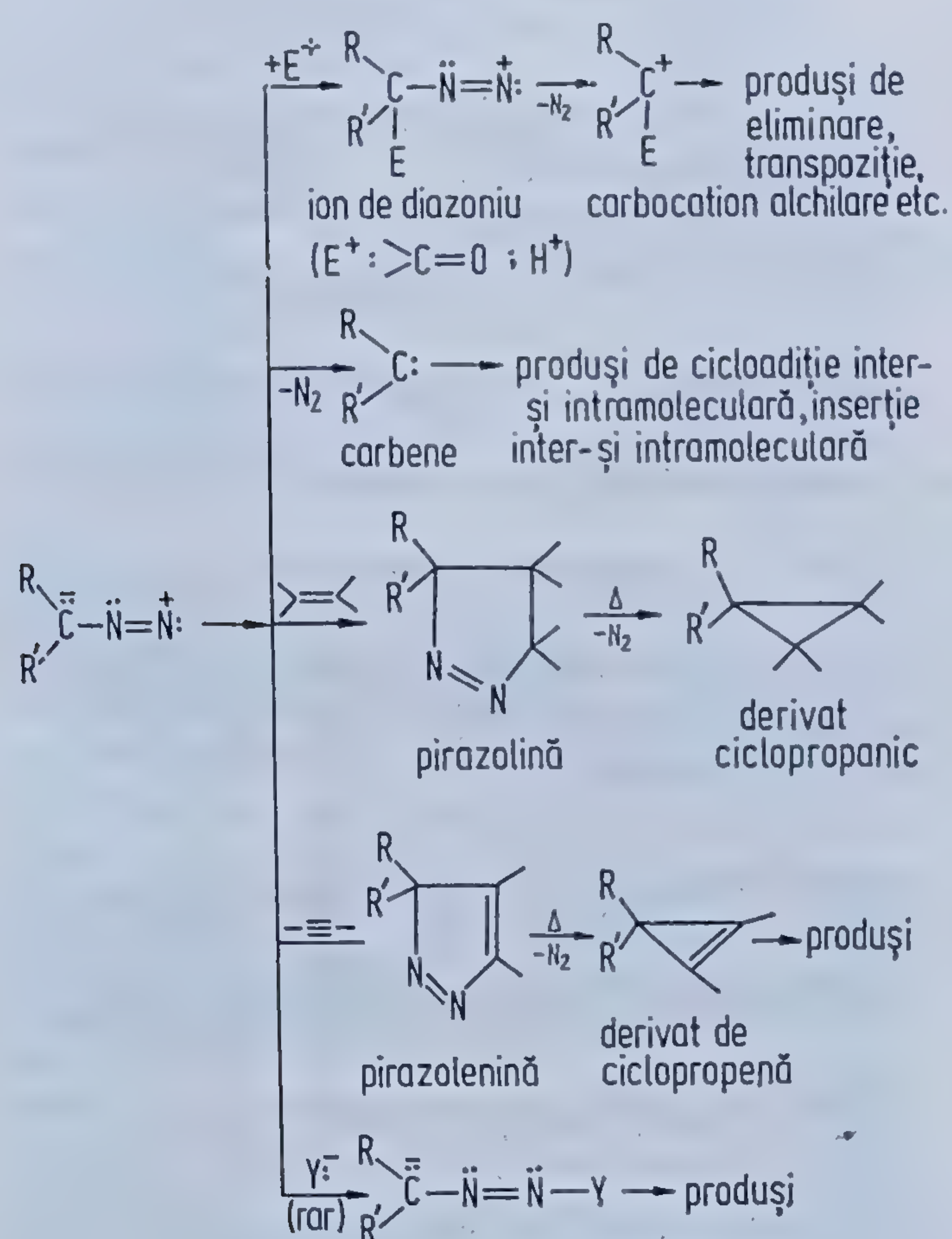


Folosirea eterilor coroană, ca agenți de transfer de fază în această reacție, conduce la rezultate excelente.

O metodă similară pleacă de la N,N-diclorometilamină și hidroxilamină :

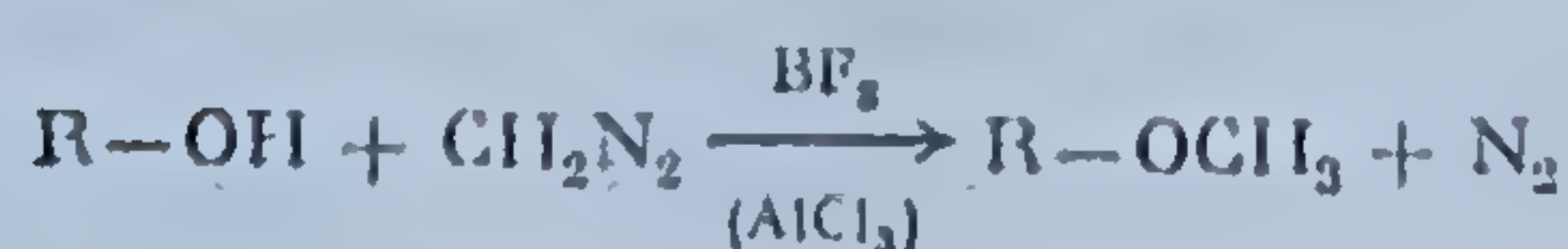
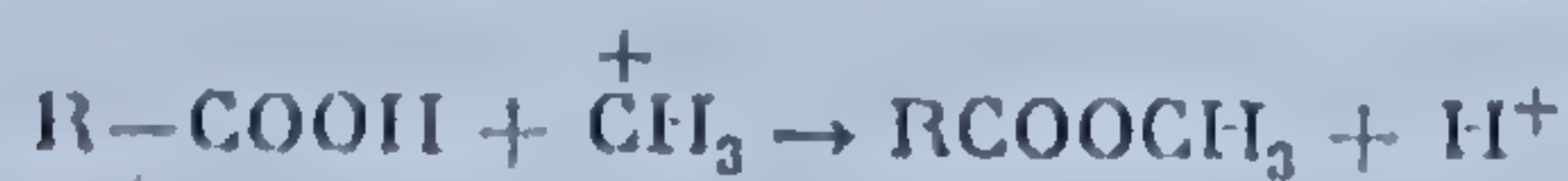


Proprietăți chimice. D.a. sînt substanțe foarte reactive, participînd la reacții ca precursori de carbene sau carbenoide (în cicloadiții și inserții), ca centrii nucleofili (la carbon, în special) sau electrofili în reacții de adiție sau cicloadiție (cicloadiții 1,3-dipolare). Varietatea reacțiilor date de d.a. se pot prezenta schematic astfel :

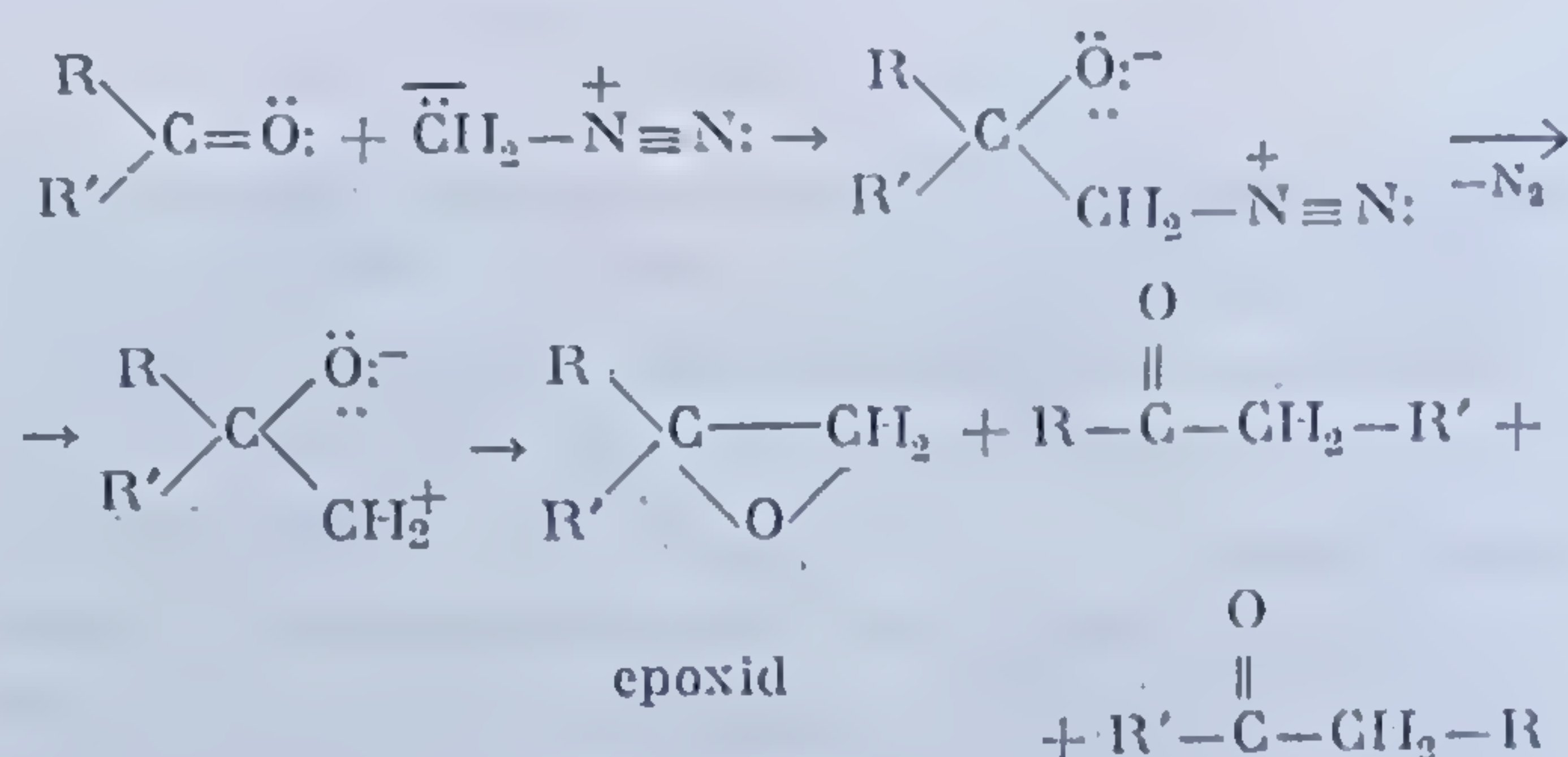


Reactivitatea d. a. depinde de o serie de factori : structura d. a., natura reactantului (ce poate fi chiar d. a. însuși), condițiile de reacție (catalizatori, solvenți, temperatură). Deoarece diazometanul și esterul diazoacetic sînt d. a. cei mai utilizați în sinteze, se vor prezenta principalele reacții caracteristice clasei, exemplificate pentru acești compuși.

— **Reacții cu electrofili.** Acizii protonează diazometanul cu formarea unui carbocation metil ce poate alchila substraturi cu caracter acid : acizi carboxilici, fenoli, enoli, hidroperoxizi, sau chiar alcooli, în prezența acizilor Lewis :



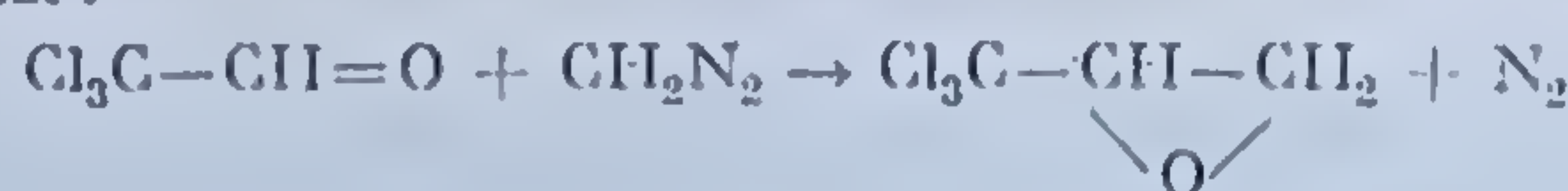
Reacția are aplicații, în special, în derivatizarea compușilor polari și este utilizată la obținerea esterilor și eterilor folosiți în analiza gaz-cromatografică, studiul echilibrului ceto-enolic etc. Compușii carbonilici reacționează cu diazometanul după un mecanism de adiție nucleofilă, amfionul format intermediar stabilizîndu-se prin pierderea azotului la epoxizii sau cetonile omoloage.



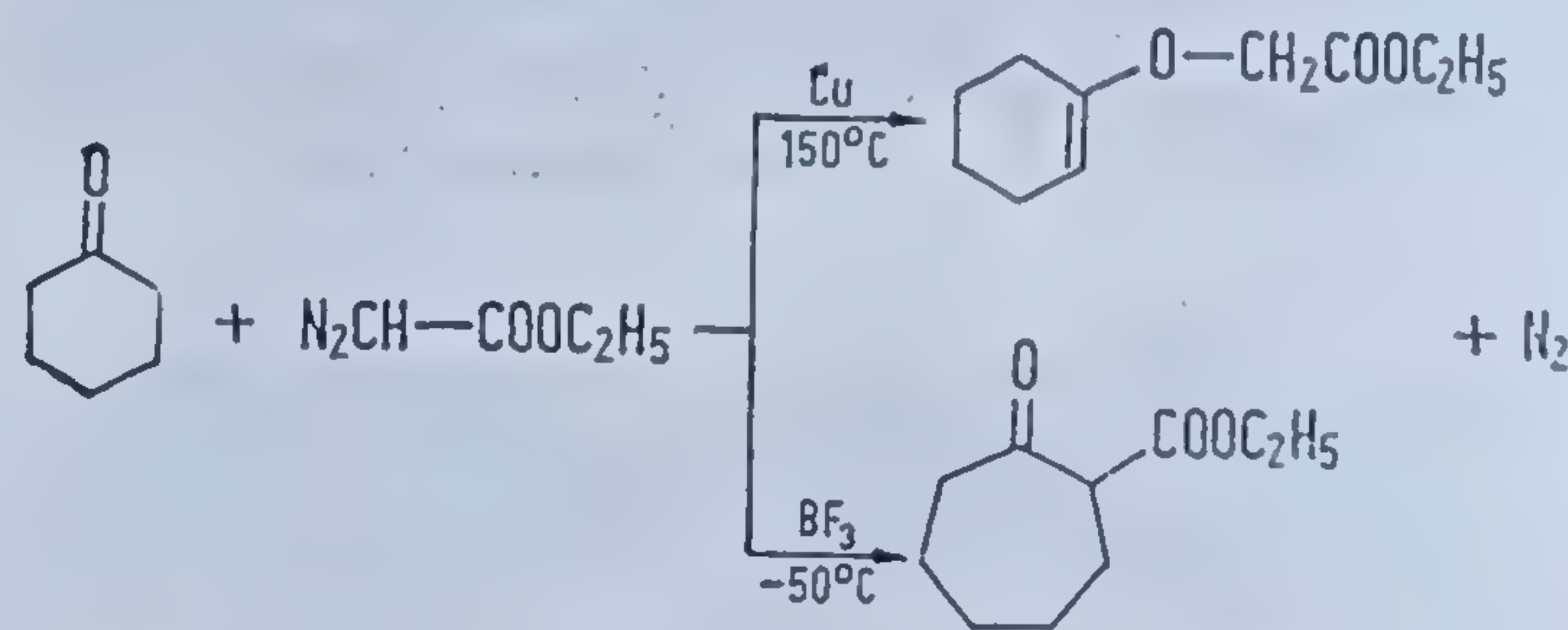
În general, alchidele reacționează mai ușor, formarea preponderentă a epoxizilor sau a cetonelor depinzînd marcant de efectele sterice sau electronice ale substituenților (R,R'). Migrarea 1,2 a radicalilor R sau R' depinde de posibilitățile acestora de stabilizare a sarcinilor pozitive. Aptitudinile de migrare scad în ordinea : $\text{H} > \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4- > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{Alchil} > \text{Halogen}$. Astfel, s-a obținut acetofenona (Schlotterbeck, 1907) din benzaldehidă și diazometan :



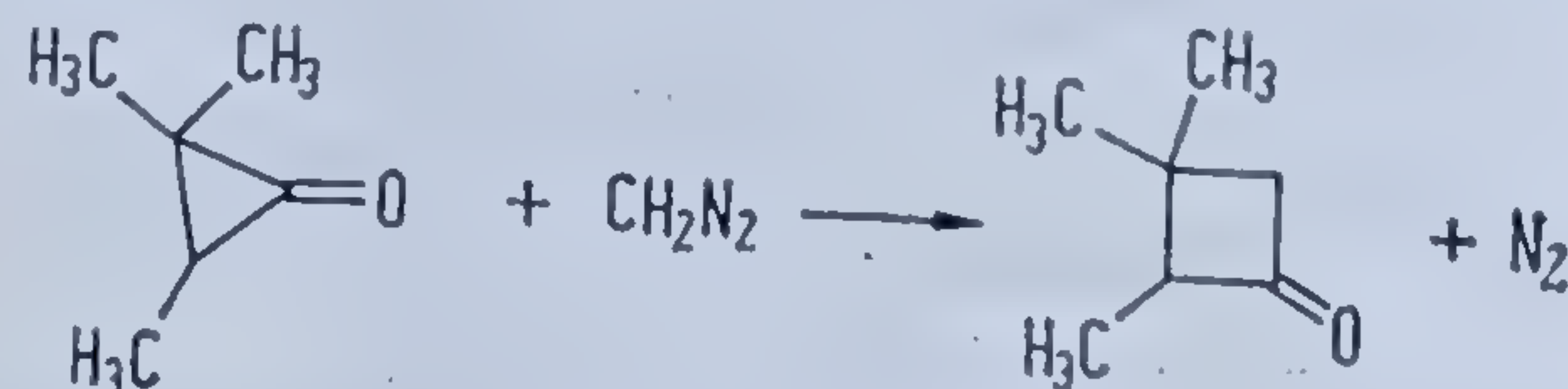
Compușii α -halogenocarbonilici formează preponderent epoxizi :



Cetonele ciclice conduc la omologi superiori, iar în funcție de condiții, și la eteri ai enolilor respectivi :



În cazul ciclurilor mici, cînd poziția α este substituită, omologarea are loc în poziția cu aglomerarea sterică cea mai mare :

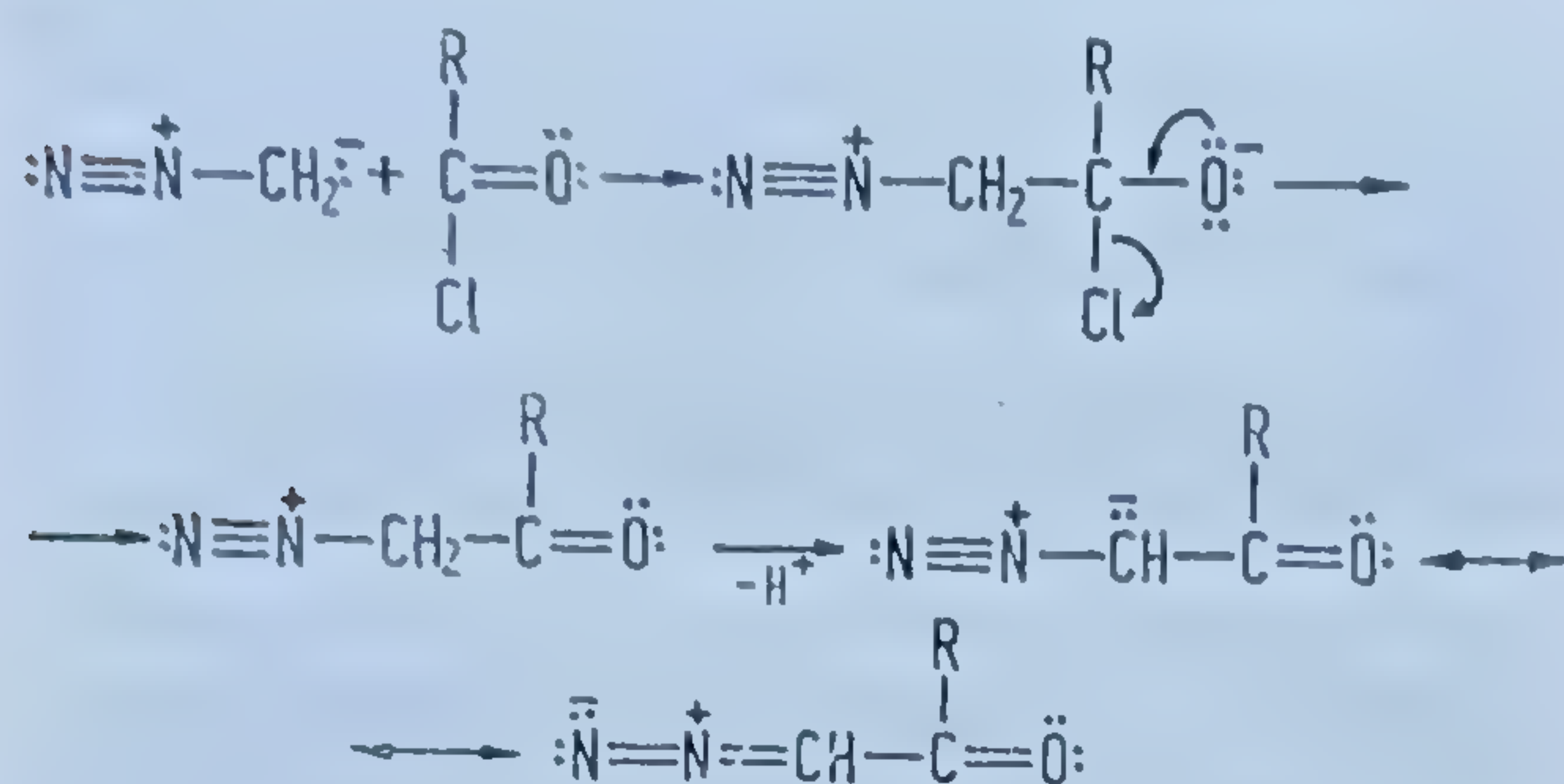


Diazometanul reacționează cu anhidridele și clorurile acide, formînd diazocetone (reacția Arndt-Eistert), utilizate în sinteza acizilor omologi și a derivaților funcționali sau ca precursori de carbenoide în reacțiile de cicloadiție. Nierenstein și colab. (1915), lucrînd cu raport molar clorură acidă : diazometan de 1 : 1, au obținut numai α -clorometilcetone omo-

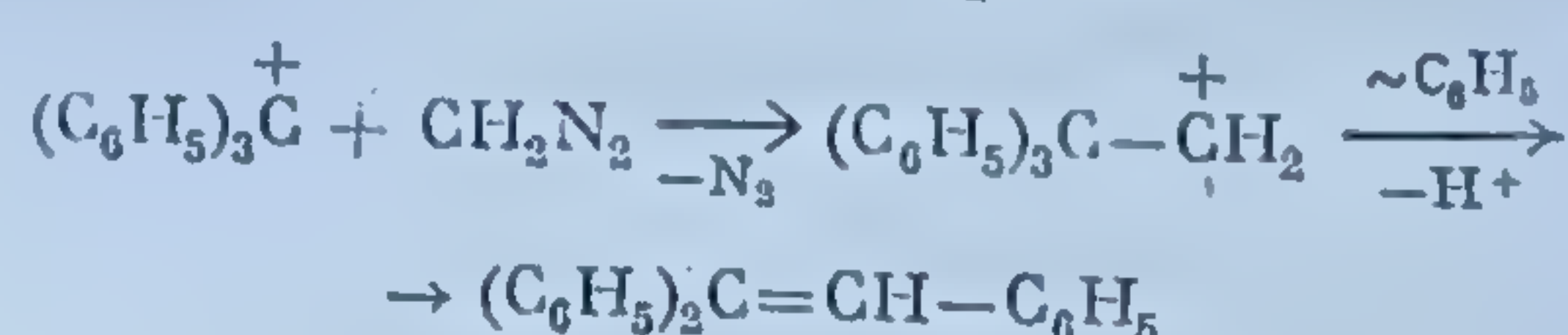
loage. Arndt, Robinson și Bradley (1927) au obținut diazoetonele lucrând cu exces de diazometan la rece, adăugând clorura acidă în soluția eterică de diazometan. Explicația formării clorometilketonelor constă în descompunerea diazoetonelelor de către acidul clorhidric (în cazul excesului de diazometan, acesta reacționează cu acidul clorhidric).



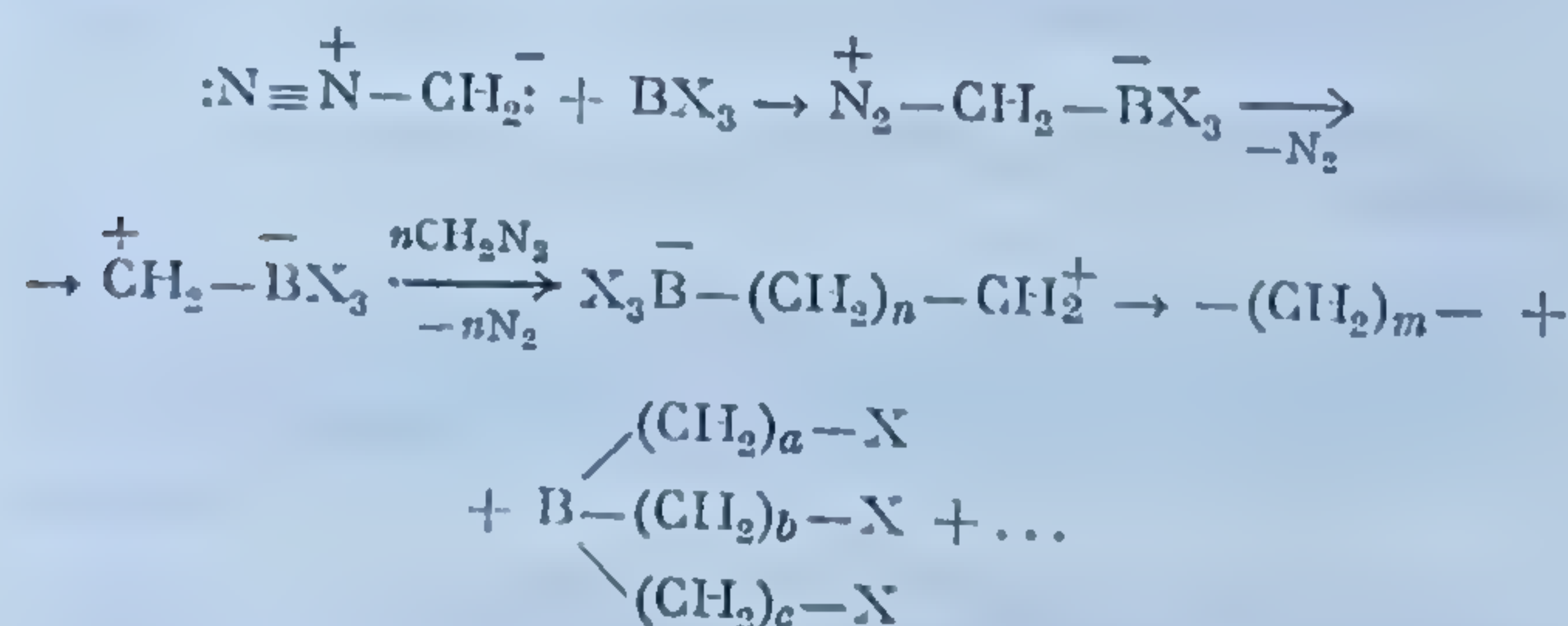
Reacția constă în atacul nucleofil al carbanionului diazometanului asupra atomului de carbon electofil din clorura acidă:



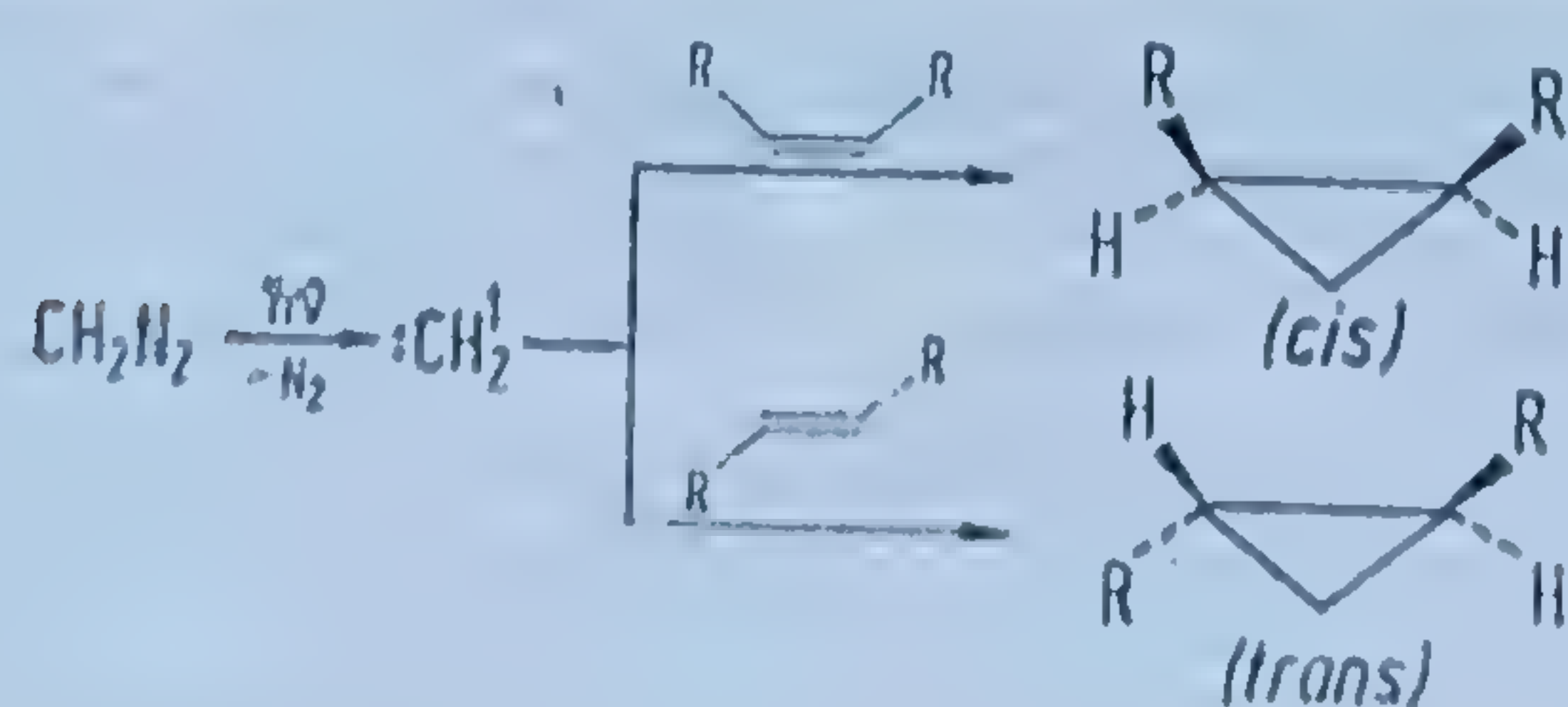
Ionul de carboniu reacționează cu diazometanul cu formare de alchene, produșii de reacție generându-se din carbocationul primar prin migrări și eliminare de proton:



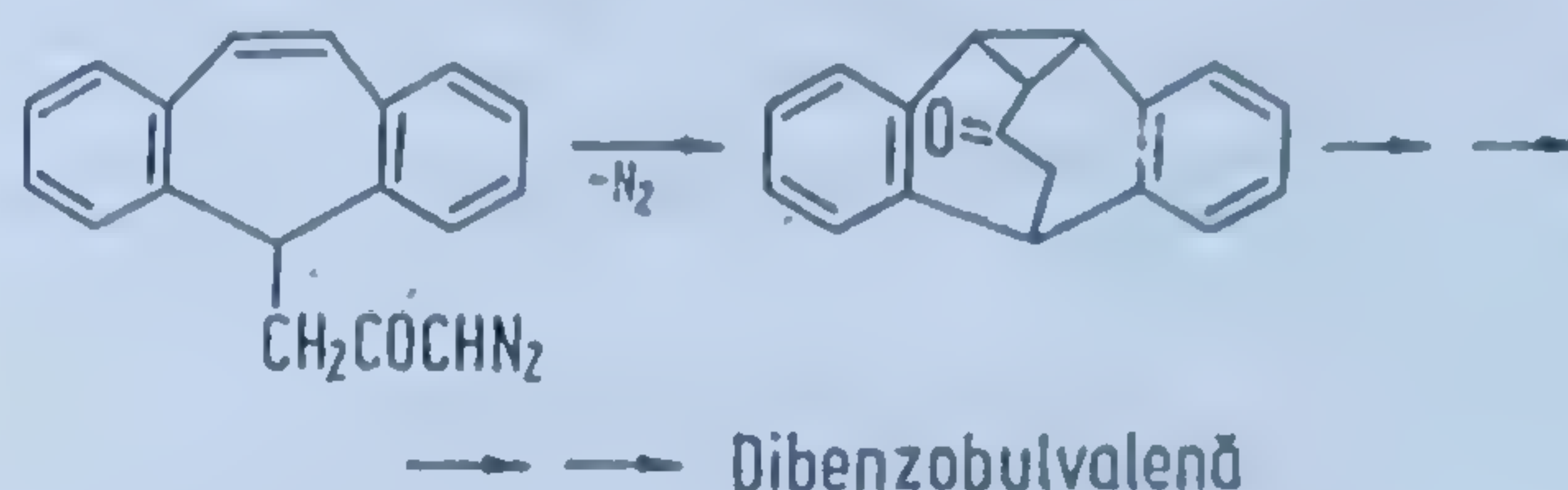
Polimerizarea diazometanului în prezența acizilor Lewis implică atacul nucleofil al diazometanului prin atomul de carbon asupra centrului electofil:



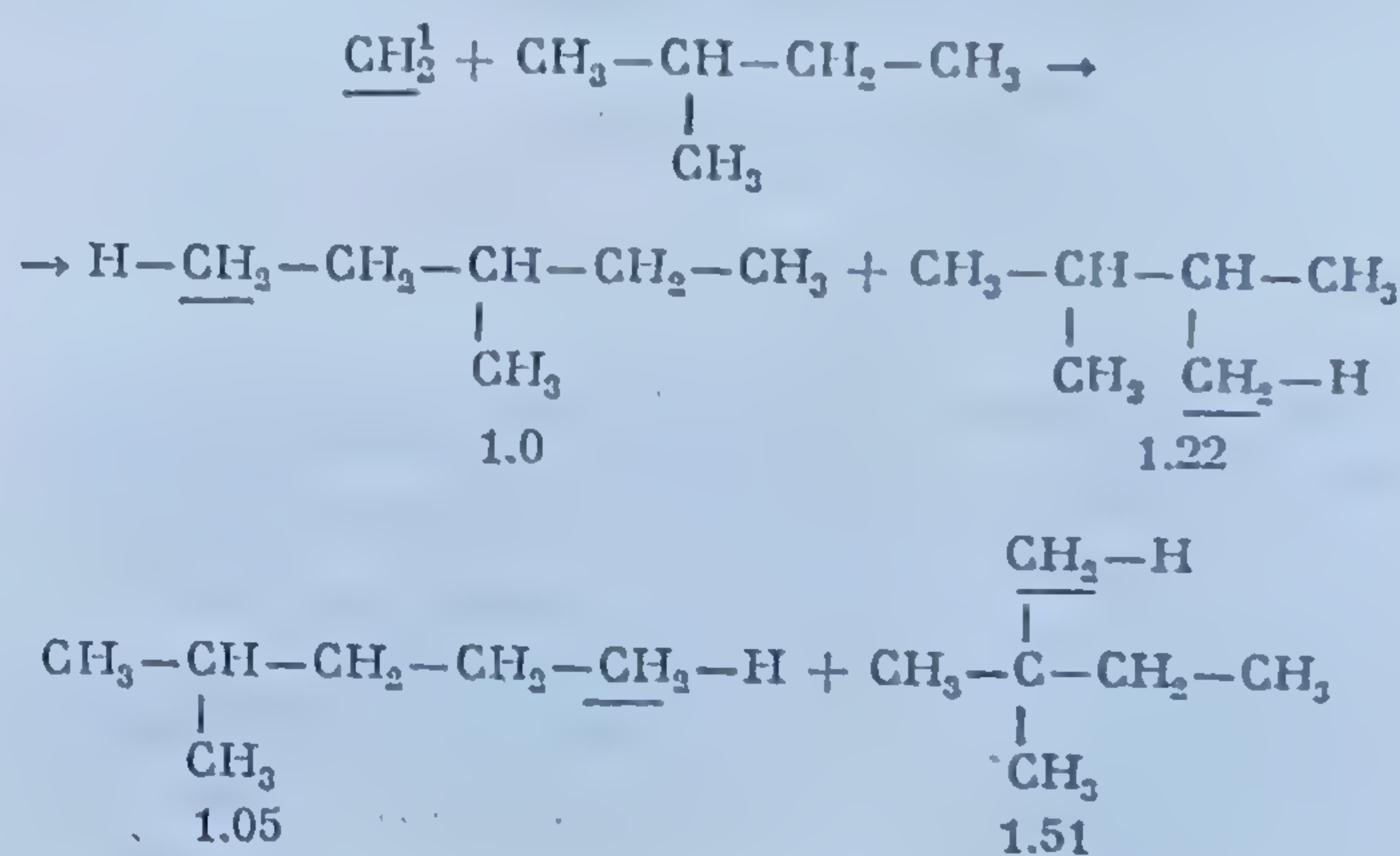
— Reacții prin carbene și carbenoide (v. și Carbene). Descompunerea termică, fotochimică sau catalizată a d. a. în solvenți aprotici conduce la intermediari carbenici cu reactivitate deosebită. Multiplicitatea carbenel (singlet sau triplet) depinde de condițiile de generare. Metilena obținută la fotoliza diazometanului este singlet (Herzberg, 1959), iar cea rezultată la descompunerea diazometanului, în prezența cuprului, pare a fi triplet. Carbenele singlet dau cicloadiții [2+1] stereospecifice *cis*:



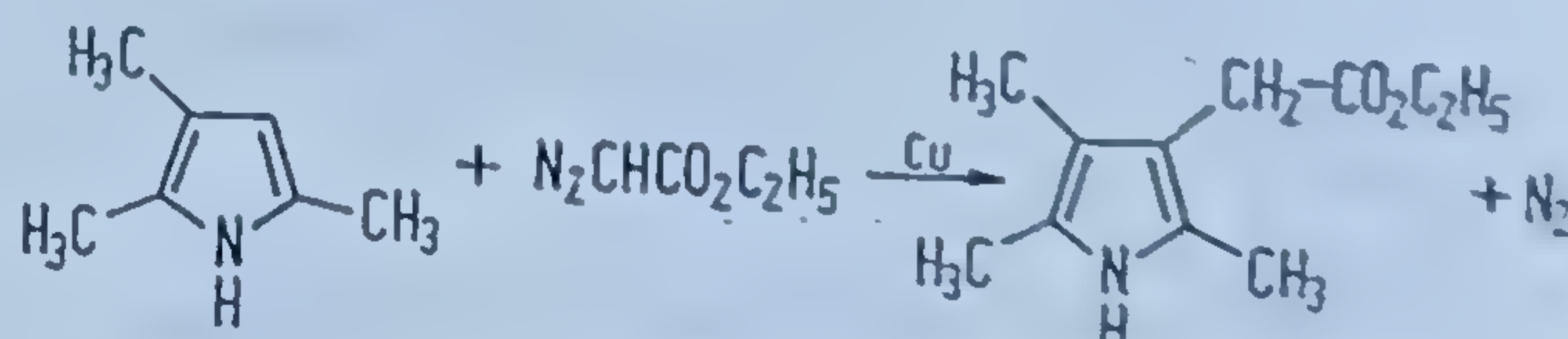
Cicloadițiile pot decurge și intramolecular, în cazul când d. a. conține duble legături plasate favorabil (C. D. Nenișescu, V. Ioan, M. Popovici, 1965) și este o cale de sinteză pentru obținerea compușilor polielici tensionați:



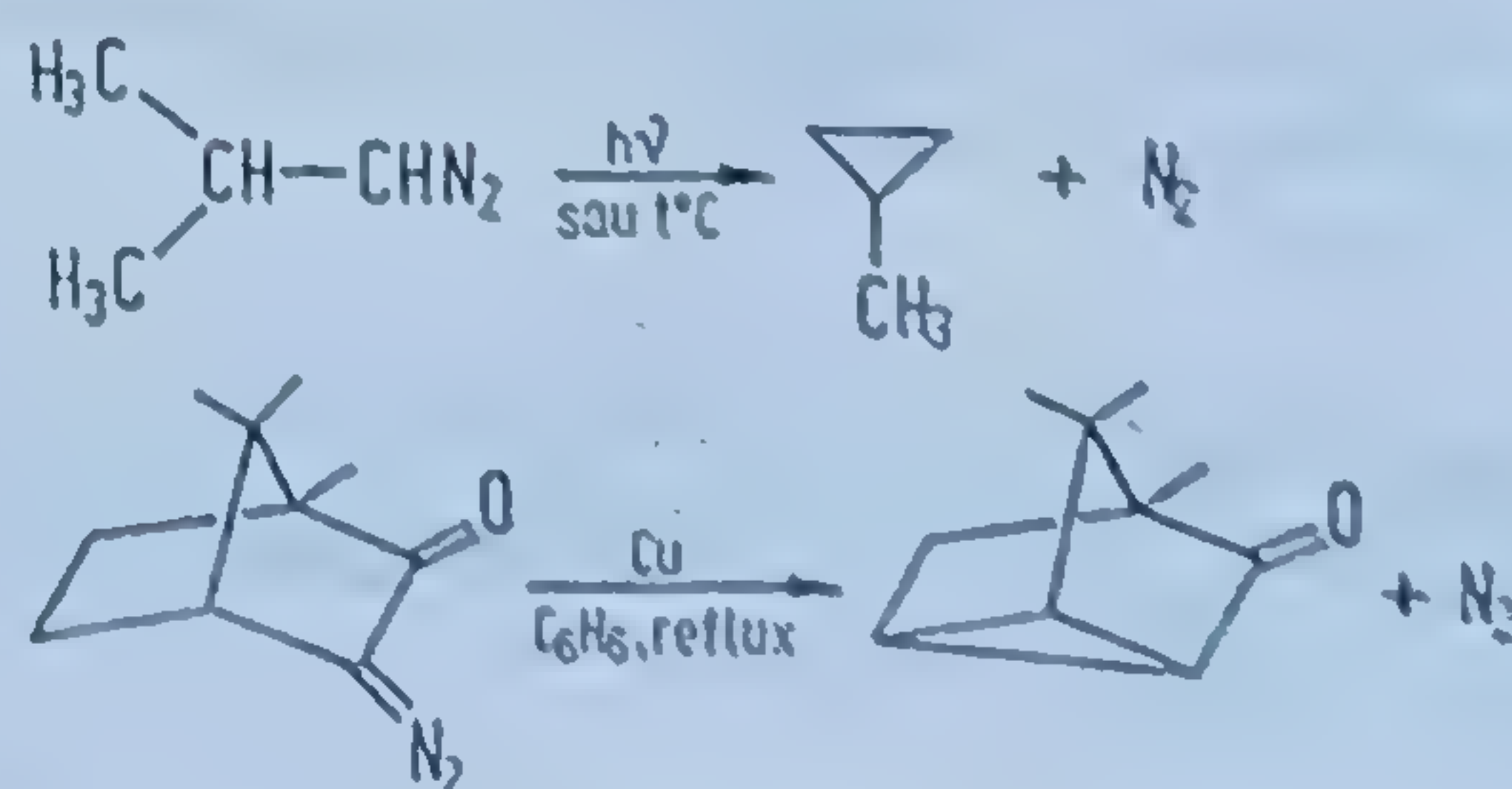
Inserția carbenelor la legături simple (C—H, C—Hg, N—H, O—H) conduce la omologi. Metilena generată fotochimic din diazometan se inserează statistic la legăturile C—H din alcani. De exemplu, fotoliza diazometanului în fază lichidă în 2-metilbutan dă următoarea distribuție de hexani:



Reacțiile de inserție la legături C—H pot avea loc și în sisteme aromatice (C. D. Nenișescu, F. Solomonica, 1931):



Inserția la legăturile C—H poate decurge și intramolecular, ca în cazul izopropildiazometanului și diazocamforului:



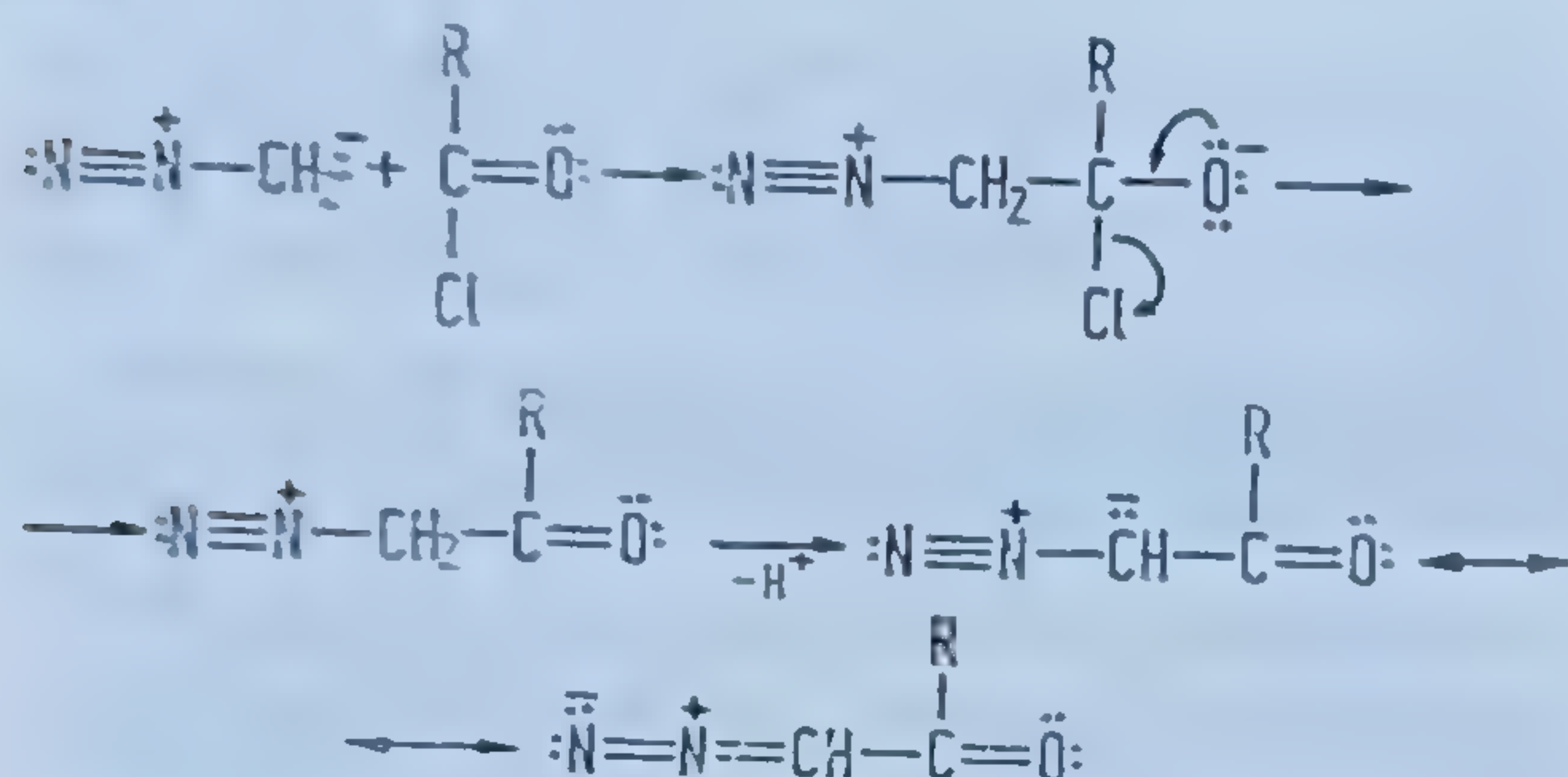
Inserția la legătura C—C se întâlnește mult mai rar și constituie, de asemenea, o metodă de sinteză a ciclurilor tensionate. Reacțiile de inserție la legături polare C—X (X = O, Hg, N) ale d. a. conduc la amestecuri de omologi.

— Diazocetonele suferă transpoziție Wolff la intermediari cetenici care, prin ucidere, formează acizi sau derivați funcționali ai acestora. Reacția a fost descoperită (1912) de Wolff,

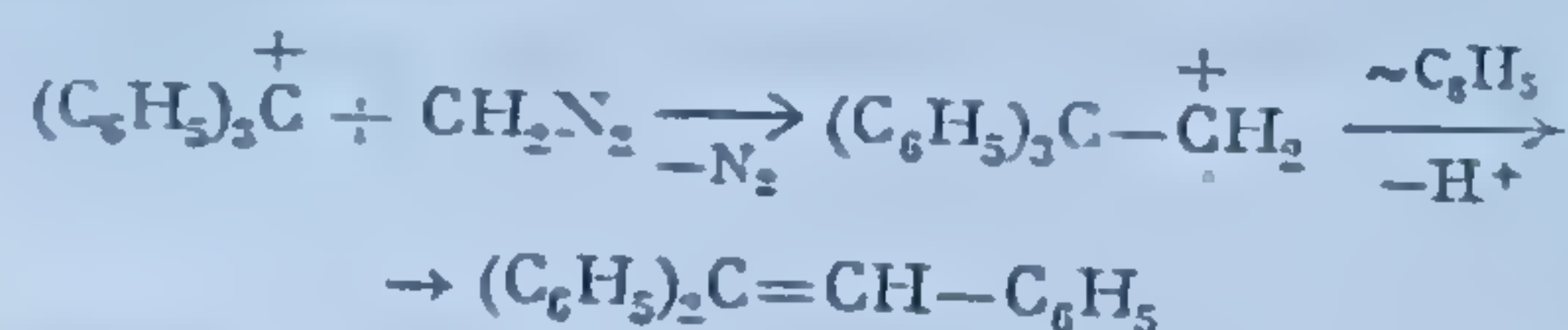
loage. Arndt, Robinson și Bradley (1927) au obținut diazocetonele lucrând cu exces de diazometan la rece, adăugând clorura acidă în soluția eterică de diazometan. Explicația formării clorometilketonelor constă în descompunerea diazocetonei de către acidul clorhidric (în cazul excesului de diazometan, acesta reacționează cu acidul clorhidric).



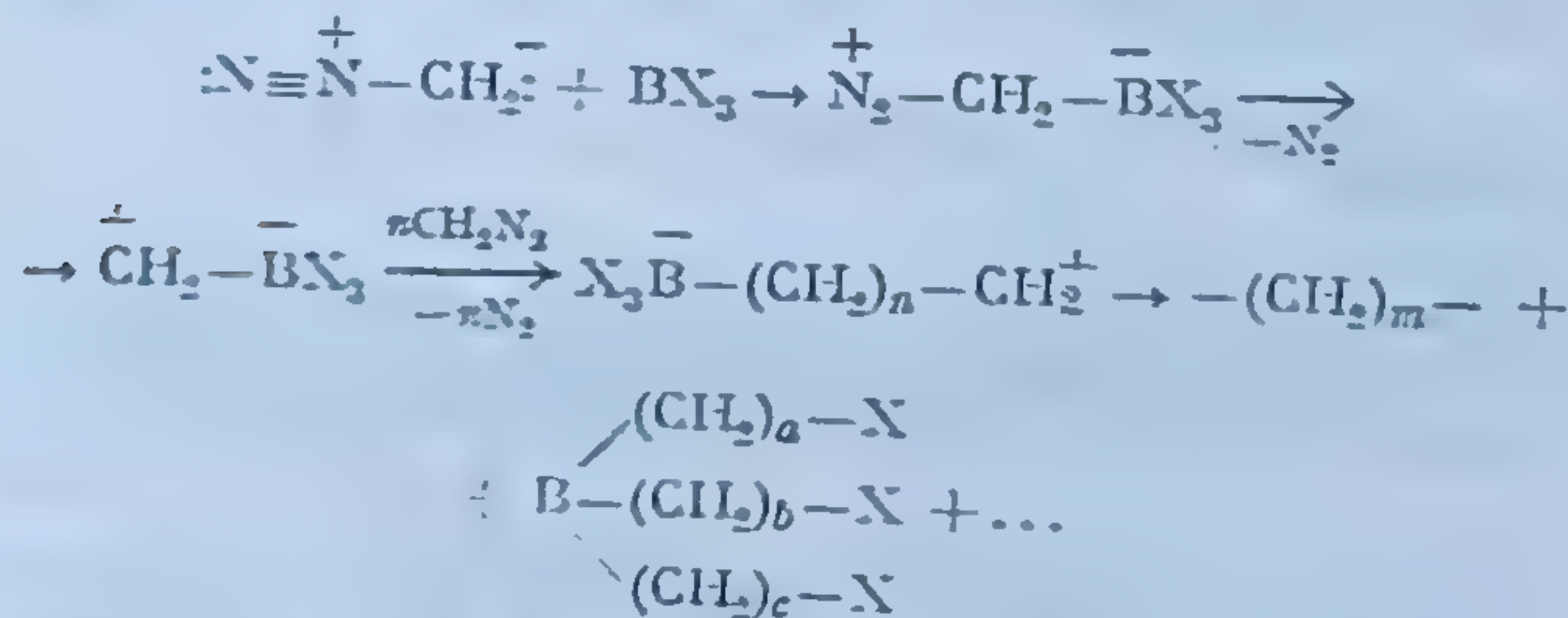
Reacția constă în atacul nucleofil al carbanionului diazometanului asupra atomului de carbon electofil din clorura acidă:



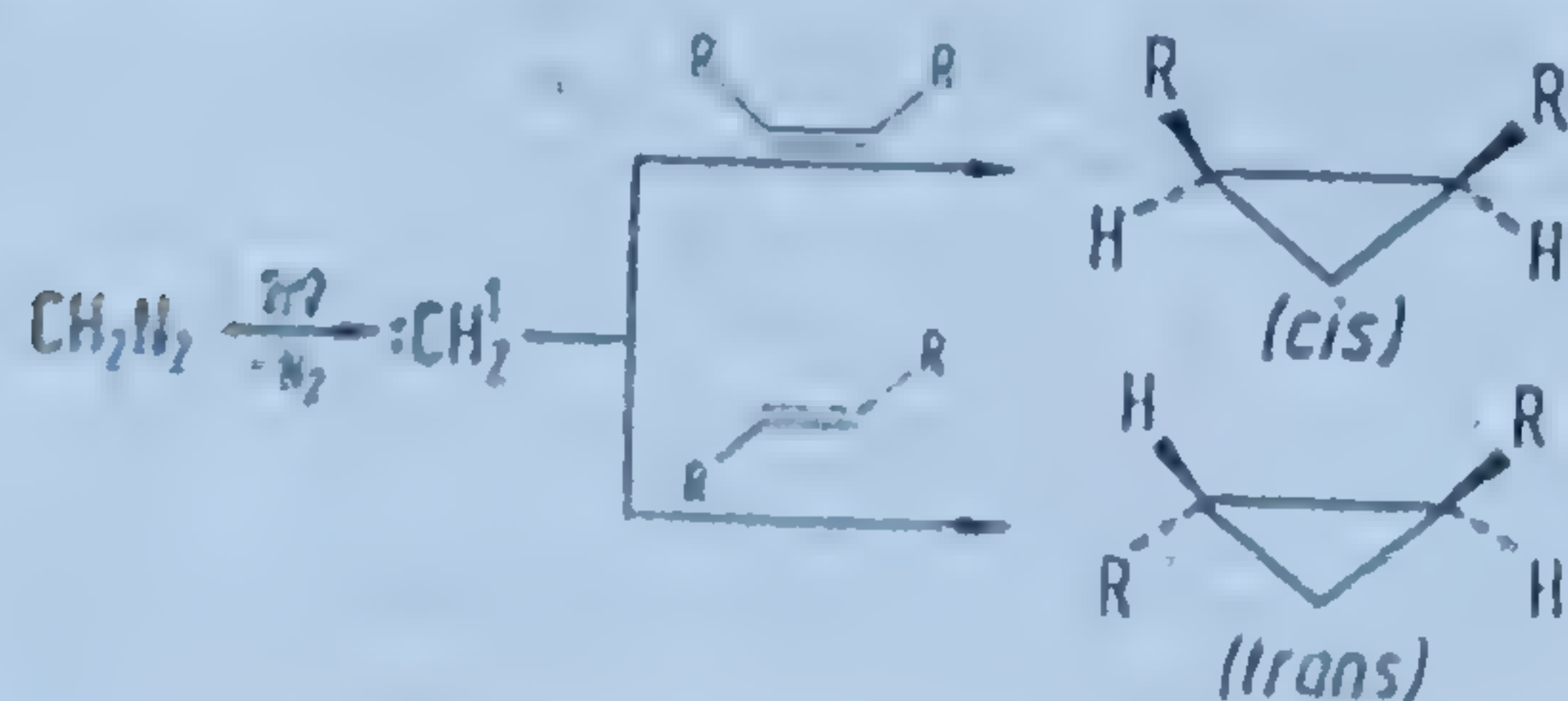
Ionul de carboniu reacționează cu diazometanul cu formare de alchene, produșii de reacție generându-se din carbocationul primar prin migrări și eliminare de proton:



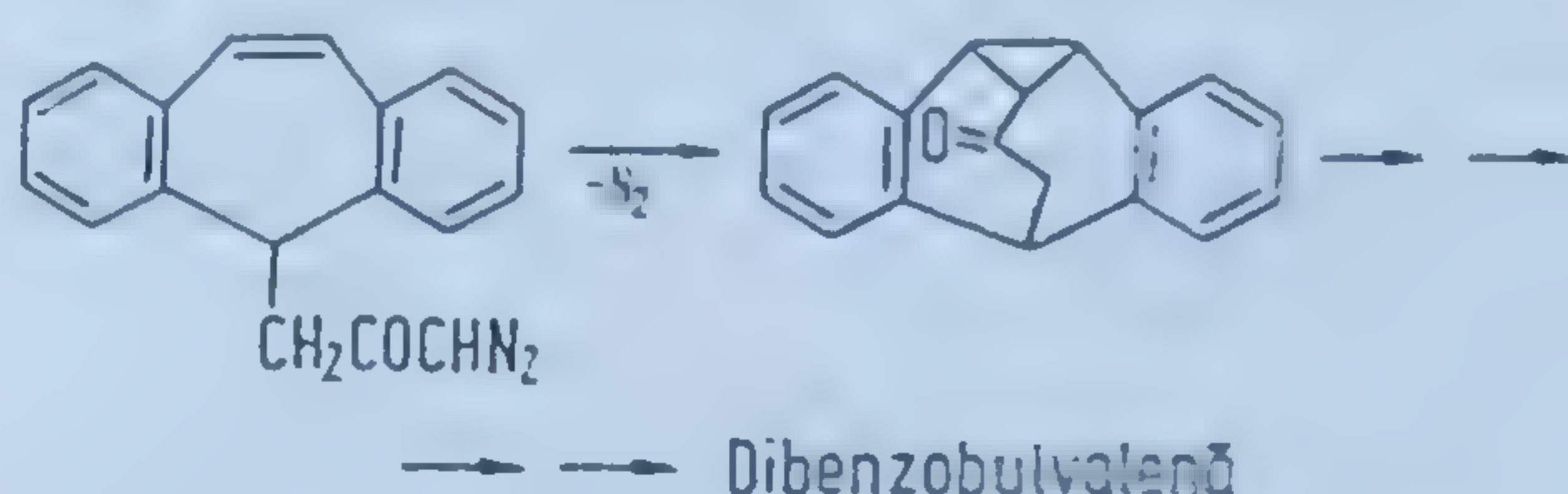
Polimerizarea diazometanului în prezența acizilor Lewis implică atacul nucleofil al diazometanului prin atomul de carbon asupra centrului electofil:



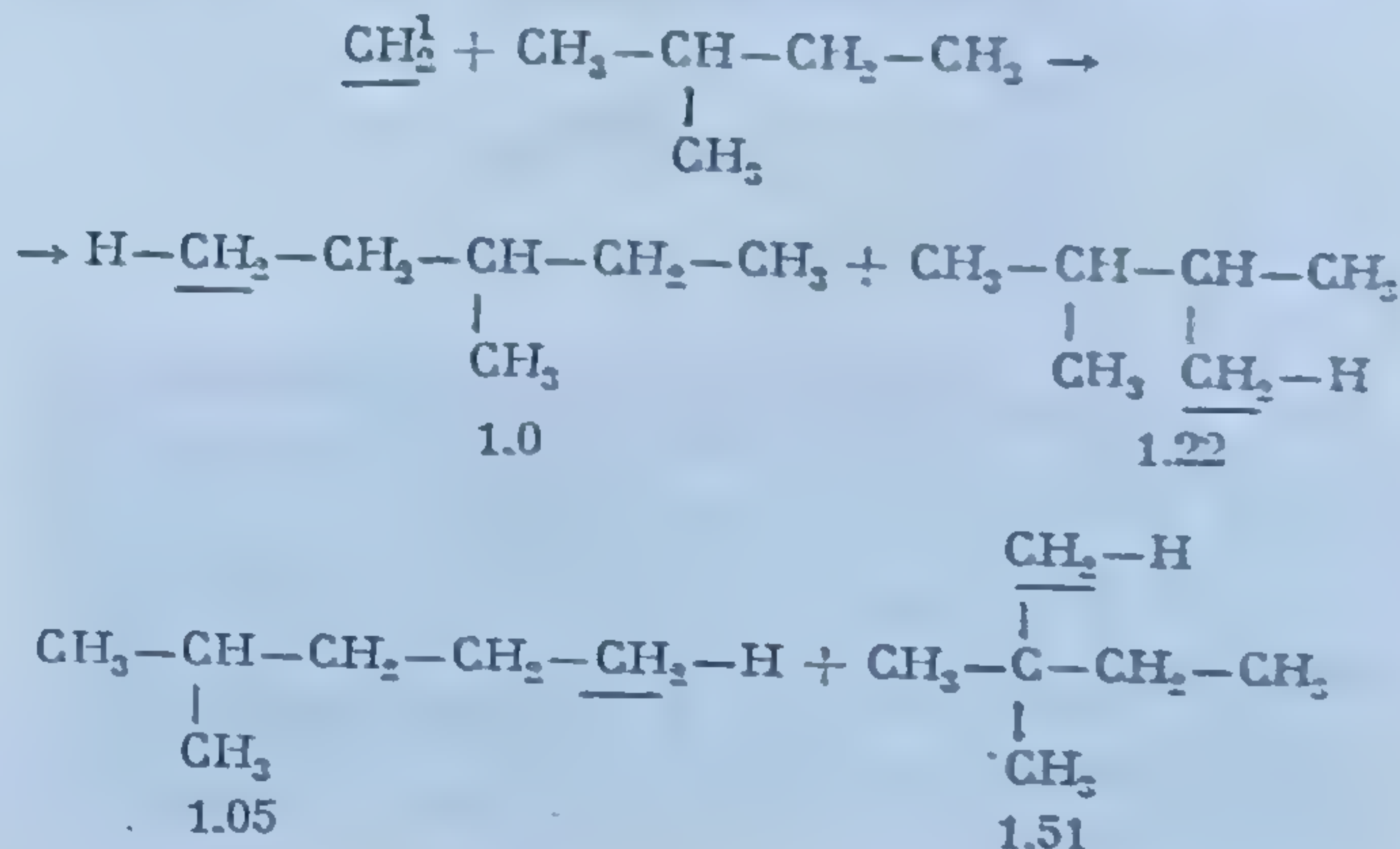
— *Reacții prin carbene și carbenoide (v. și Carbene).* Descompunerea termică, fotochimică sau catalizată a d. n. în solvenți aprotici conduce la intermediari carbenici cu reactivitate deosebită. Multiplicitatea carbenic (singlet sau triplet) depinde de condițiile de generare. Metilena obținută la fotoliza diazometanului este singlet (Herzberg, 1959), iar cea rezultată la descompunerea diazometanului, în prezența cuprului, pare a fi triplet. Carbenele singlet dau cicloadiții [2 + 1] stereospecific *cis*:



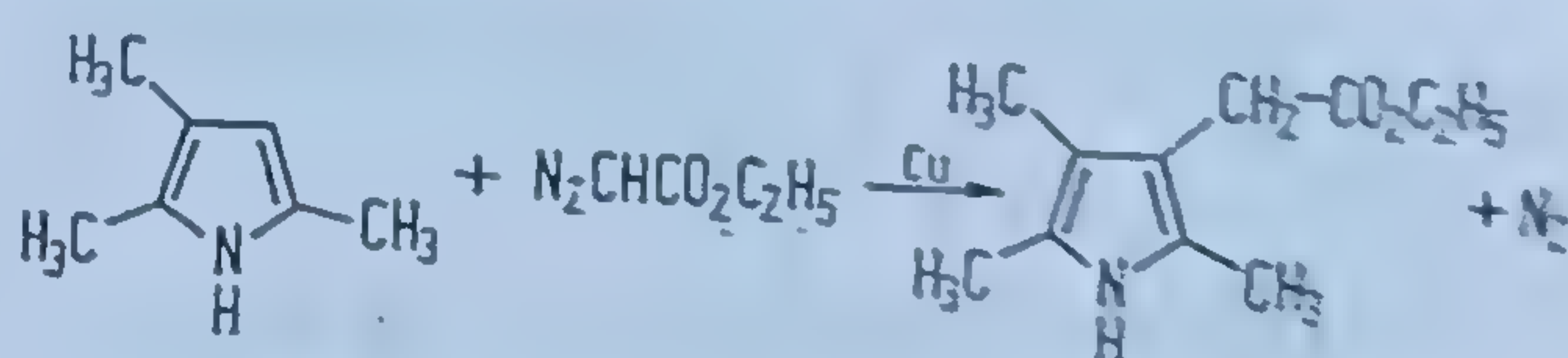
Cicloadițiile pot decurge și intramolecular, în cazul comp. d. n. conțin duble legături plasate favorabil (C. D. Nenitescu, V. Ioan, M. Popovici, 1965) și este o cale de sinteză pentru obținerea compușilor policiclici tensionați:



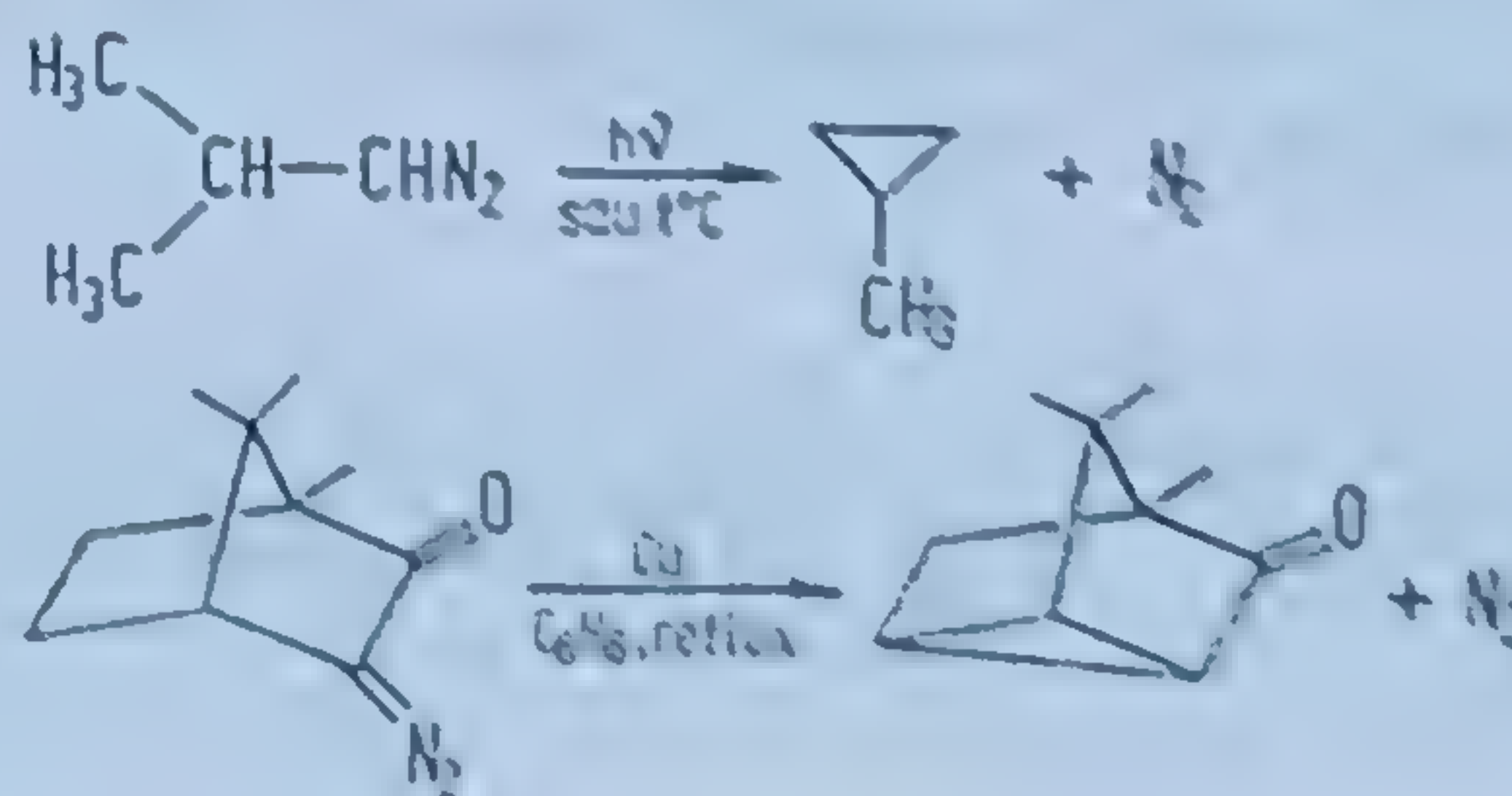
Inserția carbenelor la legături simple (C—H, C—Hlg, N—H, O—H) conduce la omologi. Metilena generată fotochimic din diazometan se inserează statistic la legăturile C—H din alcani. De exemplu, fotoliza diazometanului în fază lichidă în 2-metilbutan dă următoarea distribuție de hexani:



Reacțiile de inserție la legături C—H pot avea loc și în sisteme aromatice (C. D. Nenitescu, F. Solomonica, 1981):



Inserția la legăturile C—H poate decurge și intramolecular, ca în cazul izopropildiazometanului și diazocamforului:



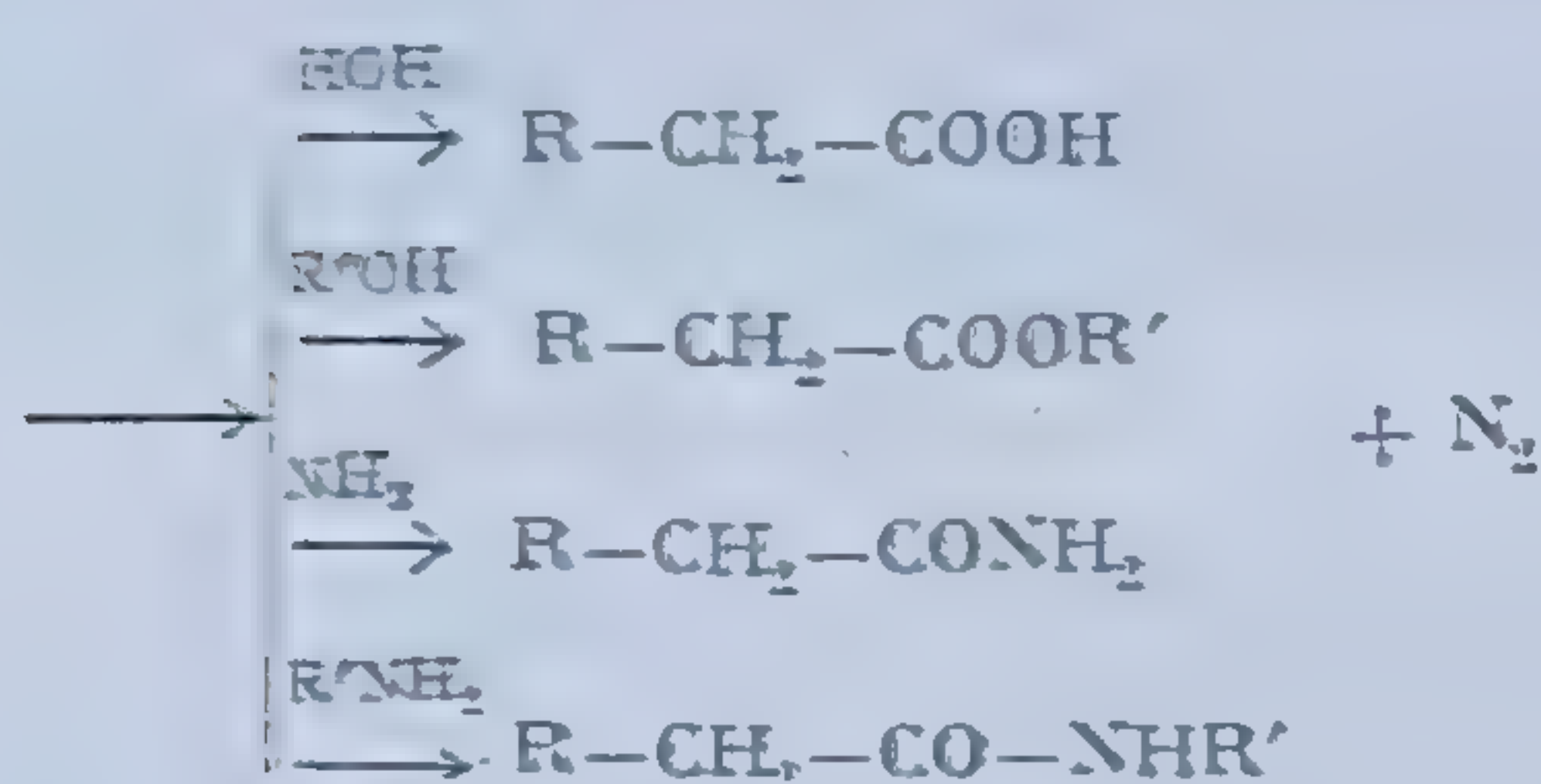
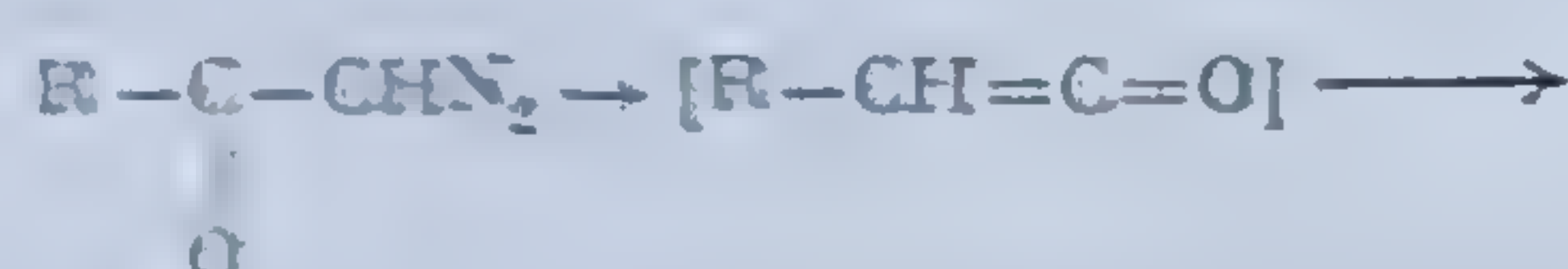
Inserția la legătura C—C se întâlnește mult mai rar și constituie, de asemenea, o metodă de sinteză a ciclurilor tensionate. Reacțiile de inserție la legături polare C—X (X = O, Hlg, N) ale d. n. conduc la amestecuri de omologi.

— *Diazocetonele* suferă transpoziție Wolff la intermediari cetenici care, prin adiție, formează acizi sau derivați funcționali ai acestora. Reacția a fost descoperită (1912) de Wolff,

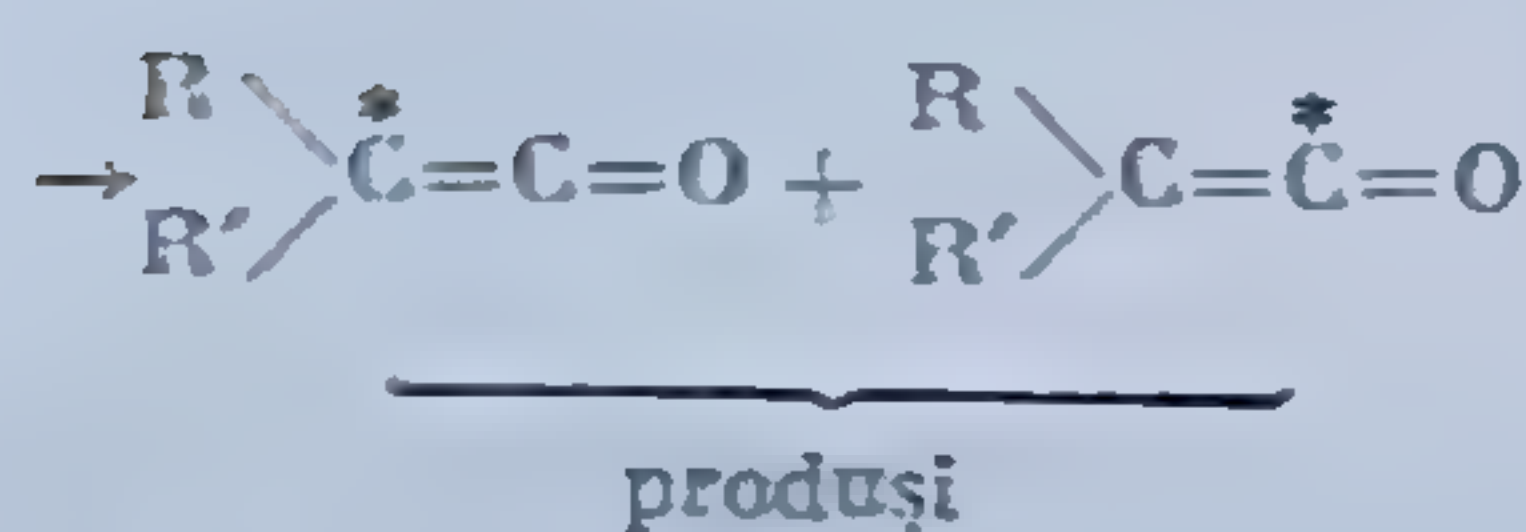
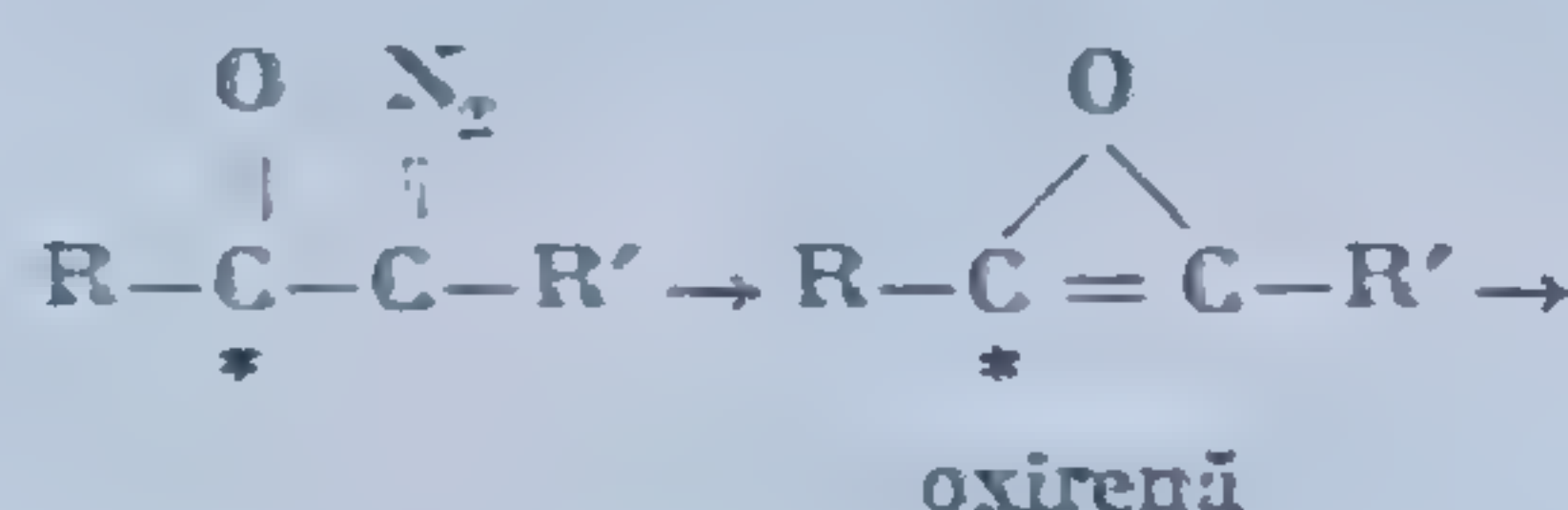
care, prin tratarea benzoildiazometanului (preparat prin reacții complicate) cu amoniac, a obținut amida acidului fenilacetic:



Metoda a căpătat valoare preparativă odată cu obținerea comodă a diazocetonelor din cloruri acide și diazometan (Amst. Eastert. 1927):



Reacția este catalizată de metalele, oxizii sau sărurile metalelor tranziționale (Cu, Ag), termic sau chiar fotochimic. Deși reacția se cunoaște demult, mecanismul transpoziției Wolff este încă controversat. Migrarea radicalului R în cetocarbenă la cetană poate fi explicată și prin formarea intermediară a unui derivat de oxirenă, cu participarea atomului de oxigen al grupării carbonil. Formarea intermediarului oxirenă a fost confirmată prin marcarea izotopică (^{13}C) de Strausz (1973) în cazul diazo- α -cetonelor (3-diazo-2-butanonă, α -diazocetofenonă):

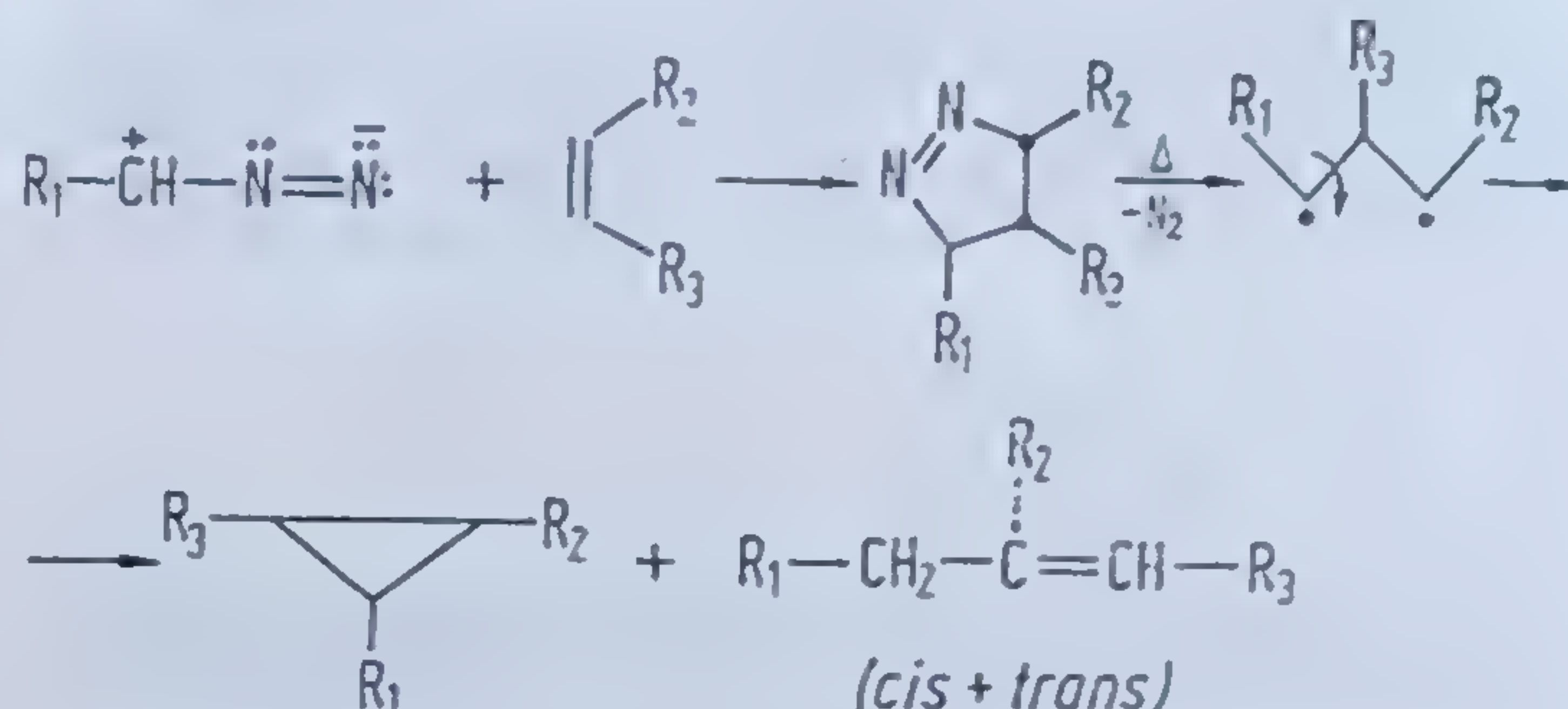


Transpoziția Wolff conduce, în cazul diazocetonelor ciclice, la contracția ciclului:



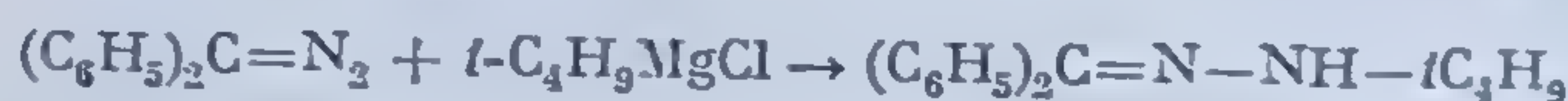
— **Cicloadițiile [2 + 3].** D. a. reacționează cu dipolarofili, cum sînt alchenele sau alchinel, conducînd la compuși heterociclici, pirazoline sau pirazolenine. Pirazolinele se pot izomeriza la izopirazoline și sînt în unele cazuri izolabile, iar prin termoliză sau fotoliză trec în ciclopropani sau olefine alchilate. În cazul cînd derivatul ciclopropanic este stabil, produșii de cicloadiție și inserție nu mai păstrează stereochimia alchenei, datorită intermediarului diradicalic în care

este permisă rotația liberă:



Structura pirazolinei și a produșilor de eliminare de azot depinde marcant de efectele sterice și electronice din d. a. și dipolarofil. Pirazoleninele obținute din d. a. și alchine conduc la derivați de ciclopropenă instabili, care trec în alchine omologe.

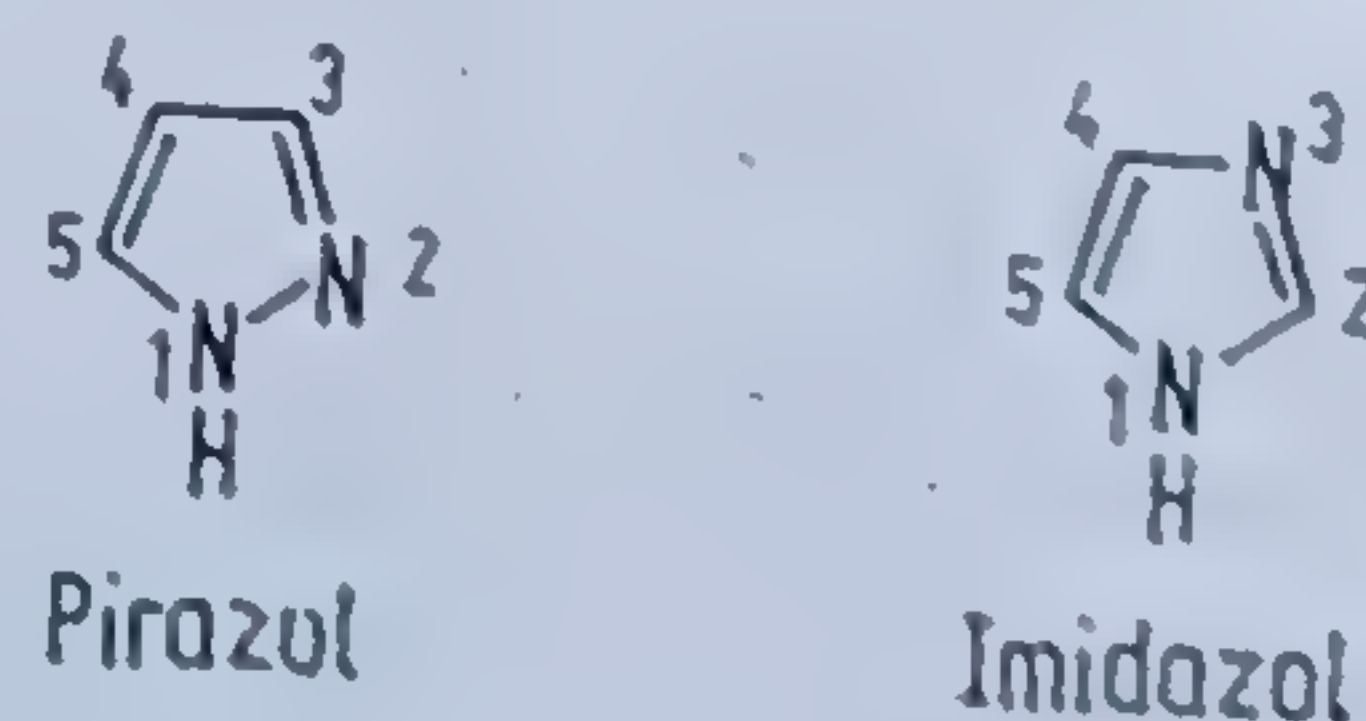
— **Reacții cu nucleofili.** În general, d. a. sînt inerți față de baze după cum rezultă din metodele de sinteză. Nucleofili puternici reacționează prin atac la atomul de azot terminal:



D. a. reprezintă o clasă de compuși bine definiți, utilizați în sinteza organică la elucidarea unor mecanisme de reacție în care apar specii labile (carbene, cetene, carbocationi) și pot da naștere unor derivați, în special, cu cicluri mici tensionate, greu accesibili prin alte metode. Interes practic prezintă cicloadiția diazoacetatului de etil la 2,5-dimetil-2,4-hexadienă, cu formarea acidului crizantemic, intermediar în obținerea piretroizilor de sinteză (aletrină, cicletrină, piretrină etc.). În natură se cunoaște un singur d. a., azaserina, $\text{N}_2\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$, cu acțiune antimicrobiană și antitumorală.

DIAZODERIVAȚI AROMATICI v. COLORANT, DIAZOTARE

DIAZOLI, heterociclii pentaatomici nesaturați cu doi atomi de azot în ciclu. După poziția relativă a atomilor de azot se disting 1,2-d. (pirazolul) și 1,3-d. (imidazolul):



V. Imidazol, Pirazol

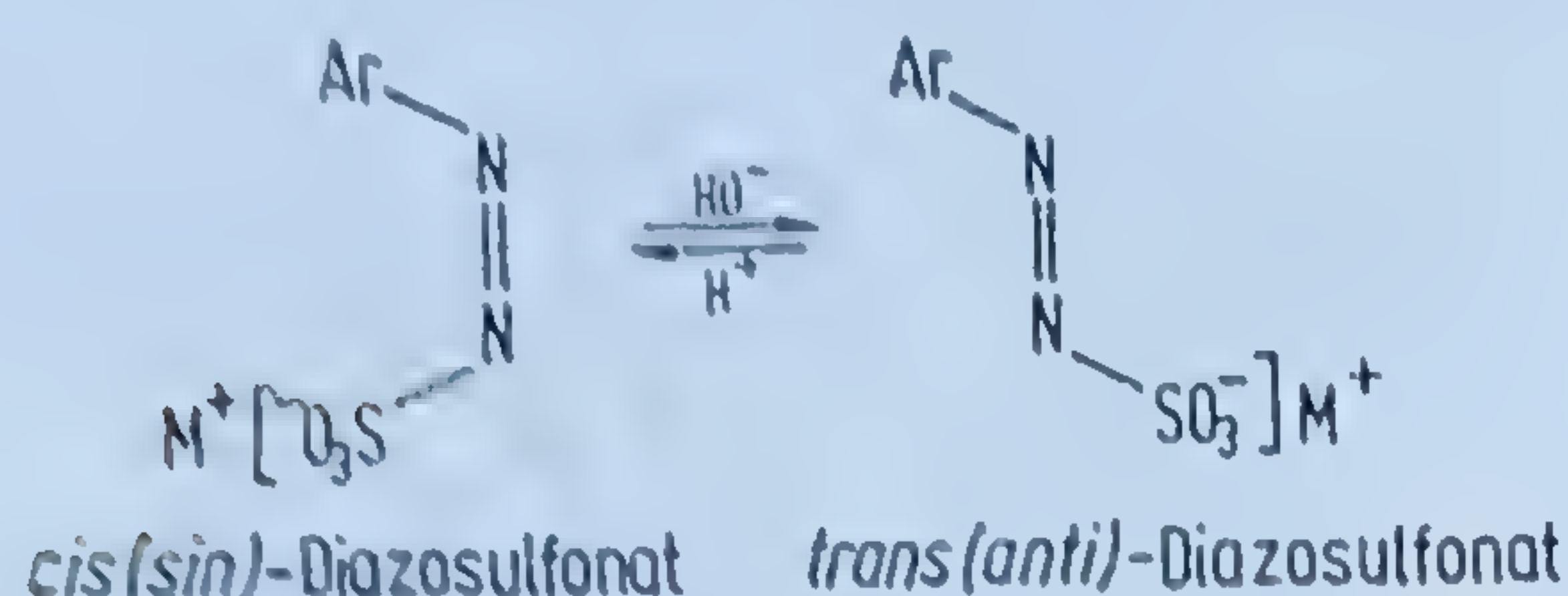
DIAZONIU, SĂRURI DE ~ v. DIAZOTARE

DIAZOSULFONAT, compus rezultat din tratarea cu sulfiți în mediu neutru sau alcalin a unor săruri de diazoniu aromatice potrivit reacției:



unde X este anionul unui acid mineral, iar M un metal alcalin (sodiu, potasiu). În funcție de pH-ul mediului de reacție și de temperatură, d. prezintă două forme izomere: în mediu acid forma *cis* (*sin*), portocaliu-roșie, lăbilă și reactivă în cuplări, reduceri, substituții, iar în mediu alcalin

forma *trans* (*anti*), galbenă, stabilă și mai puțin reactivă (nu cuplează):



Prin reducerea d. se obțin acizii arilhidrazin-N-sulfonici. Pentru stabilizarea sărurilor de diazoniu în vederea utilizării lor în vopsitorie se neutralizează aciditatea cu CaCO_3 la 30°C și se tratează apoi cu Na_2SO_3 la 18°C , obținându-se *anti*-diazosulfonați stabili inactivi, care se comercializează în amestec cu componenți de cuplare de tipul Naftol AS. La utilizare, *anti*-d. se transformă în *sin*-d. care cuplează imediat cu componenta de cuplare, obținându-se colorantul azoic pe fibră. În aplicarea industrială a d. intervin diferite inconveniente (solubilitate și reproductibilitate redusă etc.) care restrâng domeniul de utilizare a acestor produse.

Bibl: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, ed. 4, Chemie Weinheim, 1975, vol. 10, p. 109; Floru, L., Urseanu, F., Tărăbășanu, G., Palea, R., Chimia și tehnologia intermediarilor aromatici și a coloranților, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980, p. 316.

DIAZOTARE, proces prin care o grupă amino primară (în majoritatea cazurilor aromatică, rar alifatică) se transformă într-o grupă diazo:

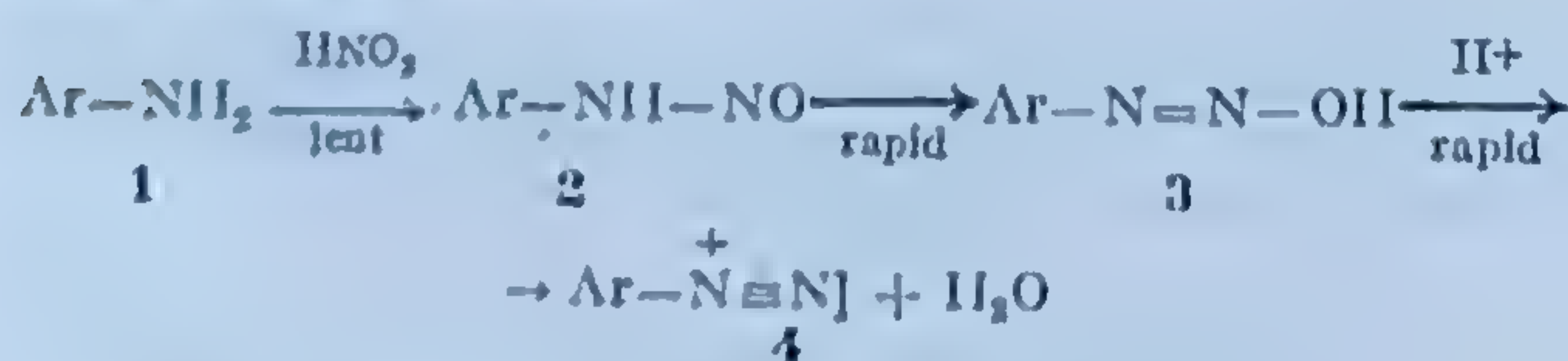


1). se efectuează, în general, prin tratarea aminelor primare aromatice cu acid azotos (obținut de obicei chiar în mediul de reacție din nitrit de sodiu și acid mineral), în mediu apos, la rece ($0 \dots 10^\circ\text{C}$), în prezența unui acid mineral:



Produsele d., sărurile de diazoniu, se utilizează în primul rând la sinteza coloranților azoici și, mai rar, la obținerea altor compuși prin reducere (de exemplu, fenilhidrazină) sau la substituție cu alte grupe (hidrogen, halogen, cian, nitro, mercapto).

Mecanismul d. Reacția determinantă de viteză (lentă) în cazul d. este N-nitrozarea aminei 1, cu formarea nitrozaminei primare 2. Aceasta este urmată de izomerizarea rapidă în diazoacidul 3, care se transformă repede în ionul de diazoniu 4:



Acidul azotos HNO_2 nu reacționează ca atare, ci după ce se transformă printr-o reacție rapidă într-o formă activă, care reacționează apoi lent cu agentul electrofil cu amina primară liberă (nu ca sare de arilamină). Această formă activă a acidului azotos este:

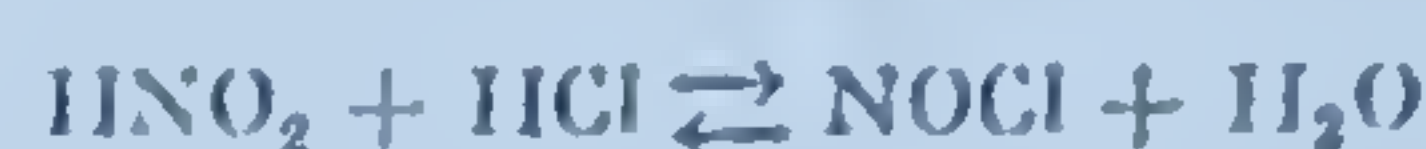
— în soluție apoasă acidă, acidul conjugat al acidului azotos:



— în soluție neutră sau slab acidă, trioxidul de azot:



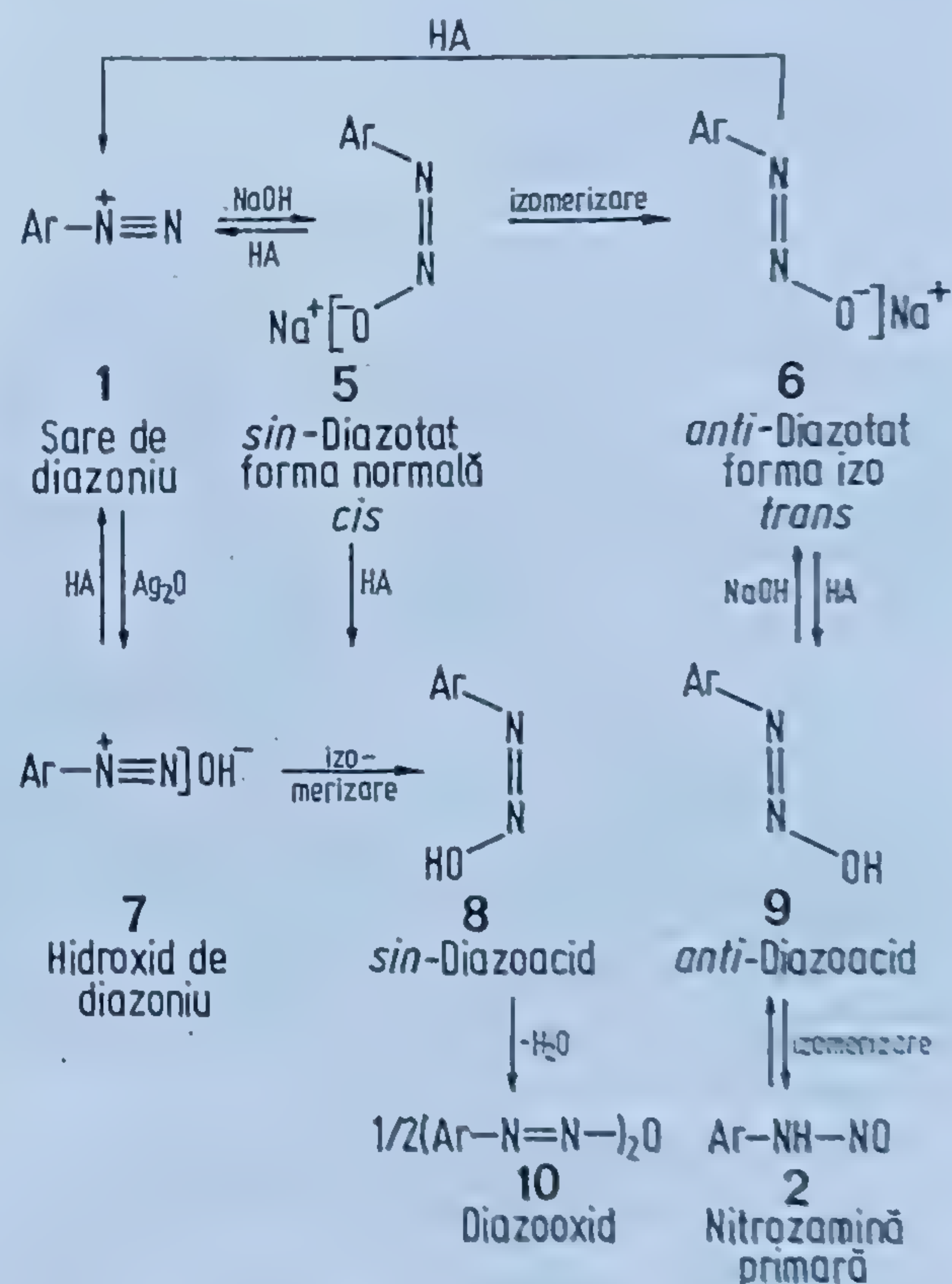
— la d. cu HCl sau HBr , clorura sau bromura de nitrozil:



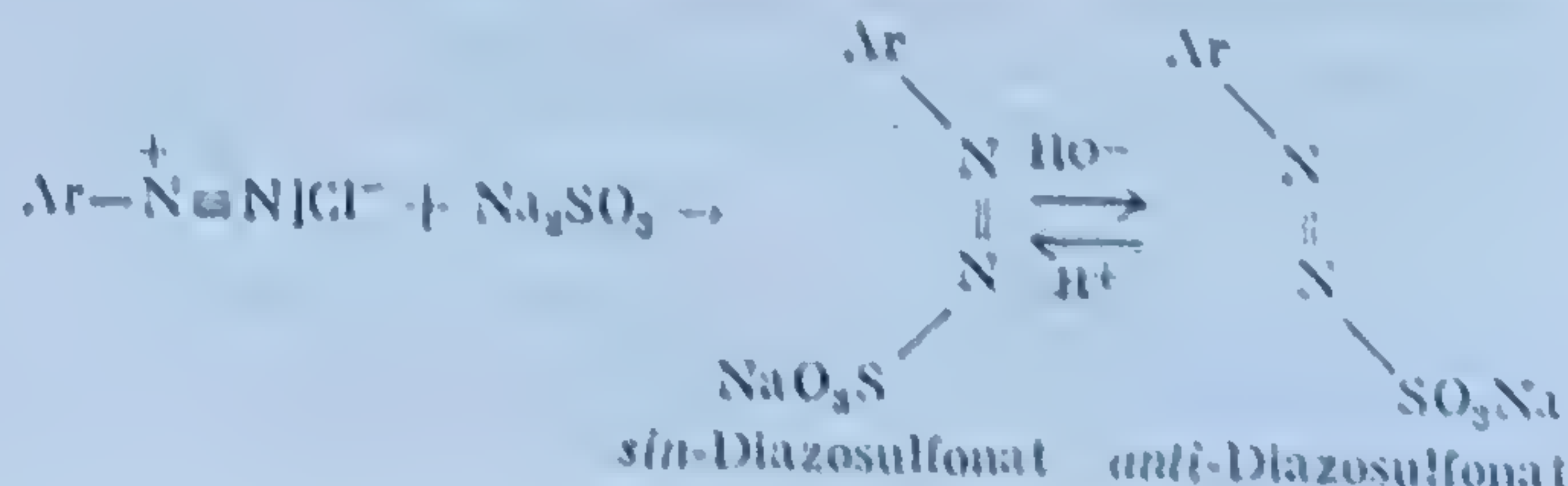
— la d. cu acid nitrozilsulfuric, ionul de nitrozoniu NO^+ :



Structura produșilor obținuți prin d. În funcție de condiții și mediu de reacție (pH, temperatură, concentrație etc.), sărurile de diazoniu, rezultate direct din d., se găsesc în echilibru cu alți diazoderivați, conform schemei:



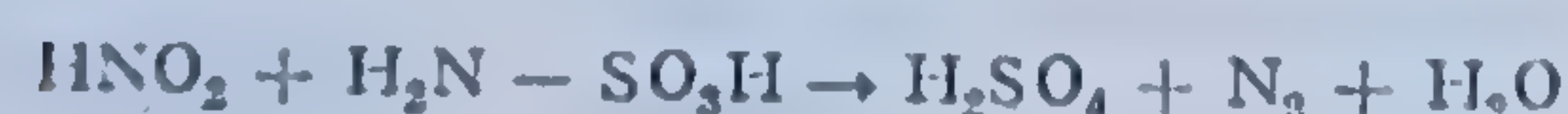
Sarea de diazoniu (1) este sarea bazei tarii hidroxidul de diazoniu (7), iar diazotații (5 și 6) sînt sărurile diazoacizilor (8 și 9). Sarea de diazoniu (1) și *sin*-diazotatul (5) cuplează cu fenoli și amino terțiare, în timp ce *anti*-diazotatul nu cuplează. Prin acțiunea sulfiților asupra sărurilor de diazoniu se obțin diazosulfonați izomeri *sin-anti* (dintre care numai forma *sin* cuplează):



Metode de d. Majoritatea aminelor aromatice cu bazicitate mare sau mijlocie se diazotează după „metoda directă” prin introducerea soluției apoase de nitrit în soluția (suspensia) aminei în acidul mineral. Aminele slab bazice, greu solubile în soluții apoase acide (de exemplu nitroaminele), precum și derivații ce conțin grupe sulfonice (de exemplu, acidul sulfanilic) sau carboxilice (de exemplu acid antranilic) se diazotează după „metoda inversă” (indirectă), introducând amestecul de amină și nitrit în soluția acidului sau acidul în soluție de amină și nitrit. Majoritatea aminelor foarte slab bazice și greu solubile în apă (de exemplu, 2,6-dicloro-4-nitroanilina, 1-aminoantrachinona, 3-amino-1,2,4-triazolul etc.) se diazotează cu acid nitrozilsulfuric ONHSO_3H , obținut din nitrit uscat și H_2SO_4 conc., în mediu de H_2SO_4 conc., acid fosforic sau acid acetic. Aminele foarte slab bazice se pot diazota și prin alte metode încă fără aplicație industrială: cu acid azotic concentrat în prezență de reducător (TiCl_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ etc.), cu nitrit de alchil (etil, amil) în solvenți organici (toluen, CCl_4 , tetrahidrofuran, clorbenzen, dioxan, acid acetic). Se cunosc și metode în care d. propriu-zisă se efectuează după transformarea prealabilă a aminei în acid sulfamic ArNHSO_3H , prin tratare cu complexul piridină- SO_3 , precum și metode în care se introduce direct grupa diazo în nucleul aromatic prin nitrozare, urmată de transformare reductivă cu acid azotos.

Factori care influențează d.

— **Structura aminei.** Substituenții donori de electroni (alchil, alcoxi) care măresc densitatea de electroni la atomul de azot al grupei amino, măresc viteza de d., iar cei atrăgători de electroni (NO_2 , SO_3H , COOH) o micșorează. Aminele cu poziția *para* liberă și cu grupe alchil, hidroxi sau alcoxi în poziția *orto* sau *meta*, precum și 1-naftilamina nu se diazotează, ci se nitrozează în mediu de acid sulfuric concentrat. — **Solventul** este ales în funcție de solubilitatea aminei. Aminele solubile în apă (cu bazicitate mare) se diazotează ușor în mediu apos, iar cele slab bazice, mai puțin solubile în apă, se aduc într-o formă fin divizată prin măcinare umedă, încălzire sau dizolvare prealabilă în solvenți miscibili cu apa (alcool, acid acetic, N,N-dimetilformamidă, piridină etc.). D. aminelor cu bazicitate foarte mică, deci foarte greu solubile în apă, se efectuează, de obicei, prin metoda indirectă sau în mediu de acid sulfuric concentrat, acid acetic glacial etc. — **Acidul** (de obicei mineral, foarte rar organic) influențează procesul prin capacitatea sa de solvatare; clorhidratul de benzină se diazotează mai ușor decât sulfatul. D. în prezență de HBr decurge de 50 de ori mai repede decât în prezență de HCl (adaosul de KBr mărește mult viteza de d.). — **Conținutul de nitrit.** În cazul aminelor ușor diazotabile excesul de nitrit nu depășește 10%. Final, excesul poate fi îndepărtat prin adăugare de urce sau acid sulfamic:



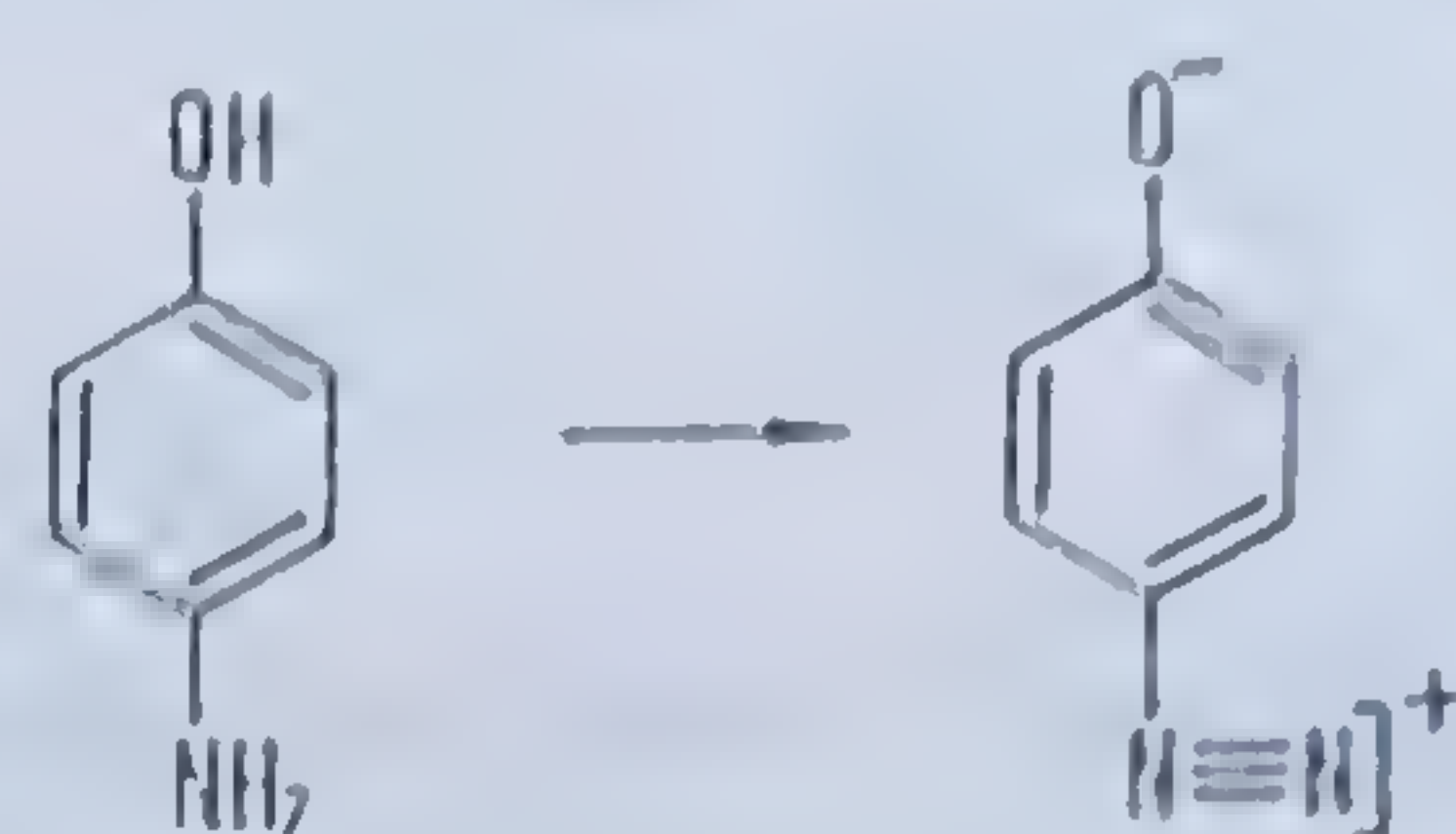
— **Temperatura** nu depășește în majoritatea cazurilor 5...10°C, introducându-se direct gheață în cursul procesului. În cazul aminelor slab bazice, care se diazotează mai greu, dar formează diazoderivați mai stabili, se lucrează la temperaturi până la 30°C, uneori chiar 60°C (de exemplu, 4-amino-4'-metoxidifenilamina).

— **Lumina** descompune diazoderivații, de aceea este evitată în cursul procesului de d.

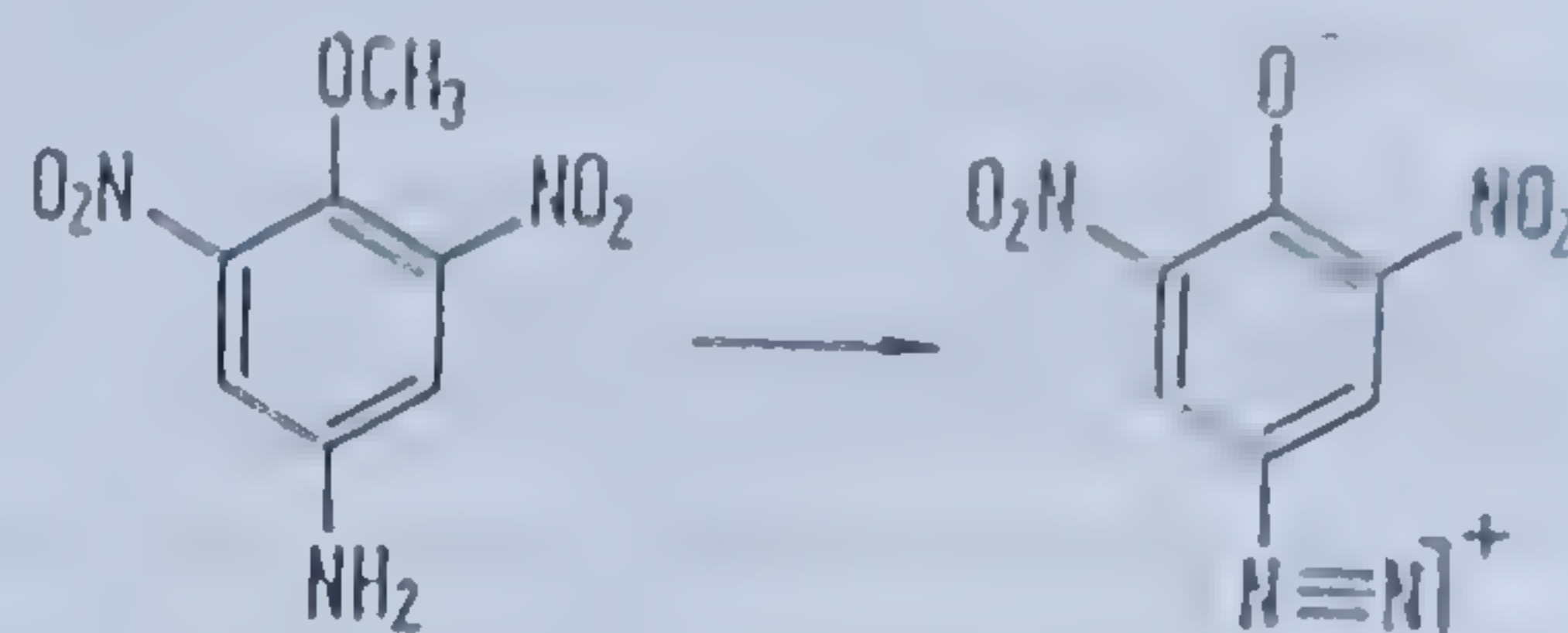
Cazuri deosebite ale procesului de d. La d. acizilor arilaminomonosulfonici și arilaminomonocarboxilici se formează săruri interne de diazoniu, insolubile în apă:



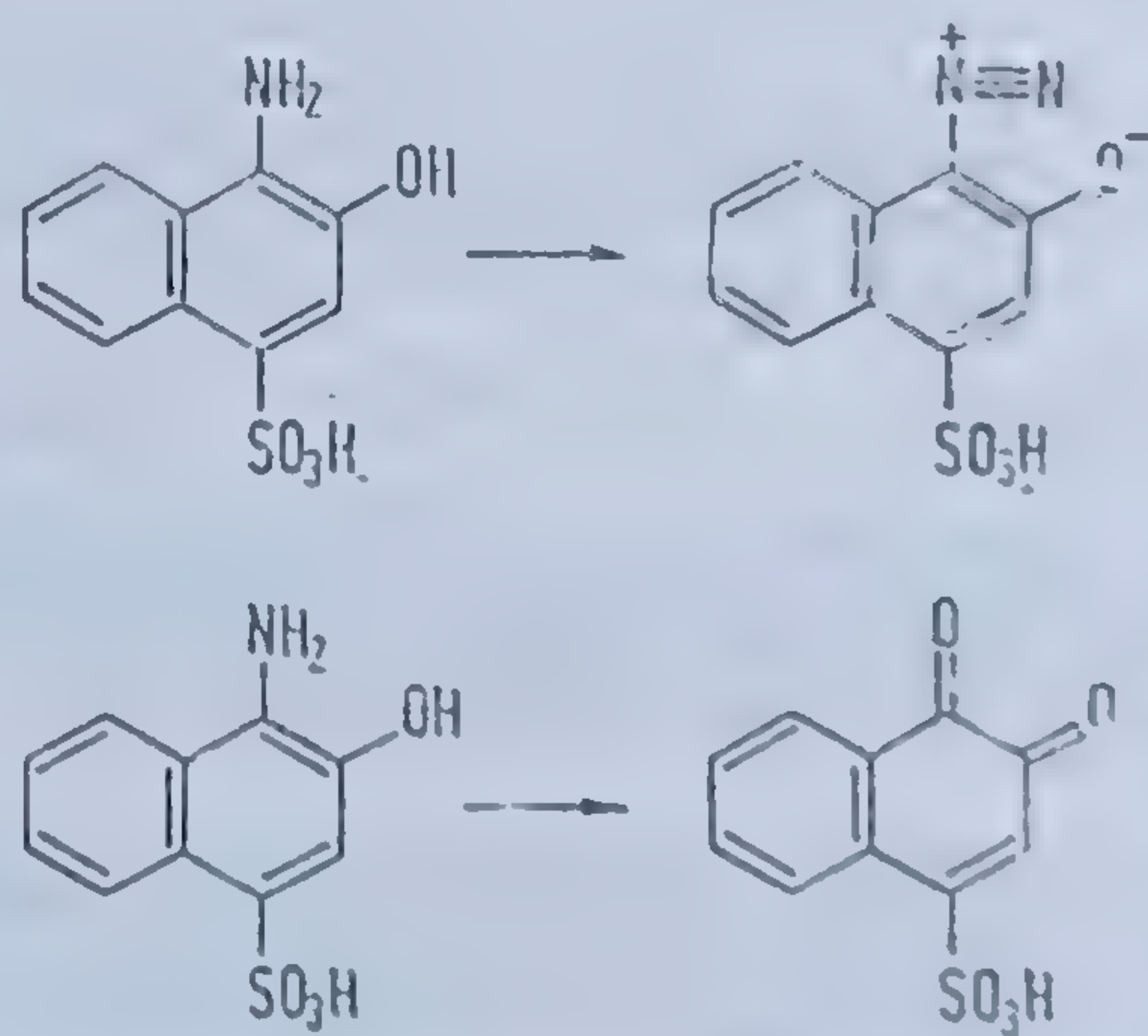
În cazul acizilor arilaminodisulfonici, sărurile interne sînt solubile în apă datorită grupei sulfonice libere. La d. *orto* și *para*-aminofenolilor se formează diazooxizi, datorită caracterului acid al grupei fenolice:



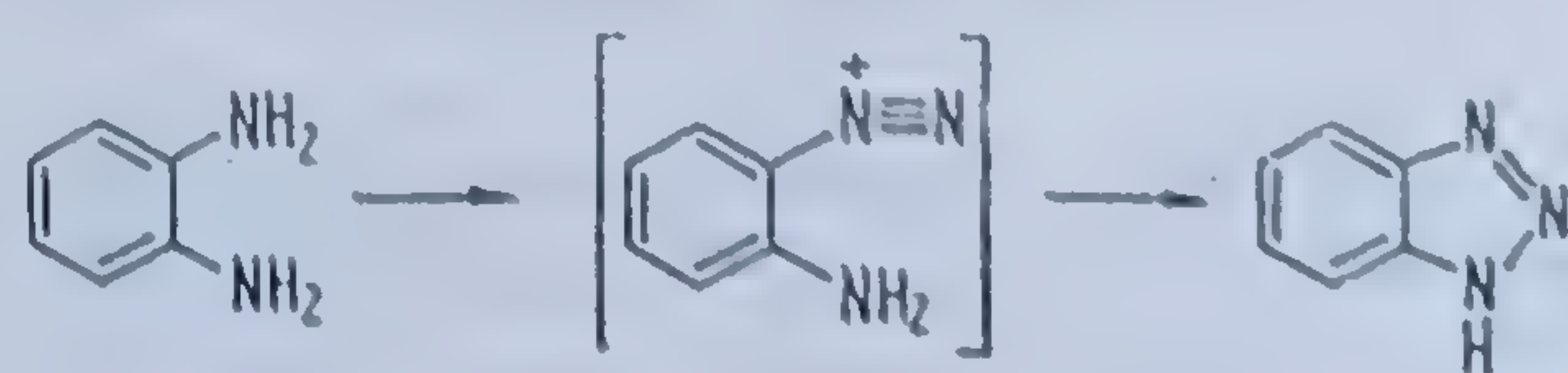
Diazooxizi se formează și la d. unor arilaminoalcoxiderivați, prin hidroliza grupei alcoxi:



Aminonaftholi și acizii aminonaftholsulfonici formează diazooxizi dacă d. se efectuează în prezența acizilor organici (acetic, italic) sau a unor săruri de metale grele (Cu, Zn, Fe, Sn, Mn), alcaline sau alcalino-pămîntoase, prin tamponare cu acetat de sodiu. În prezența acizilor minerali se formează naftochinone:

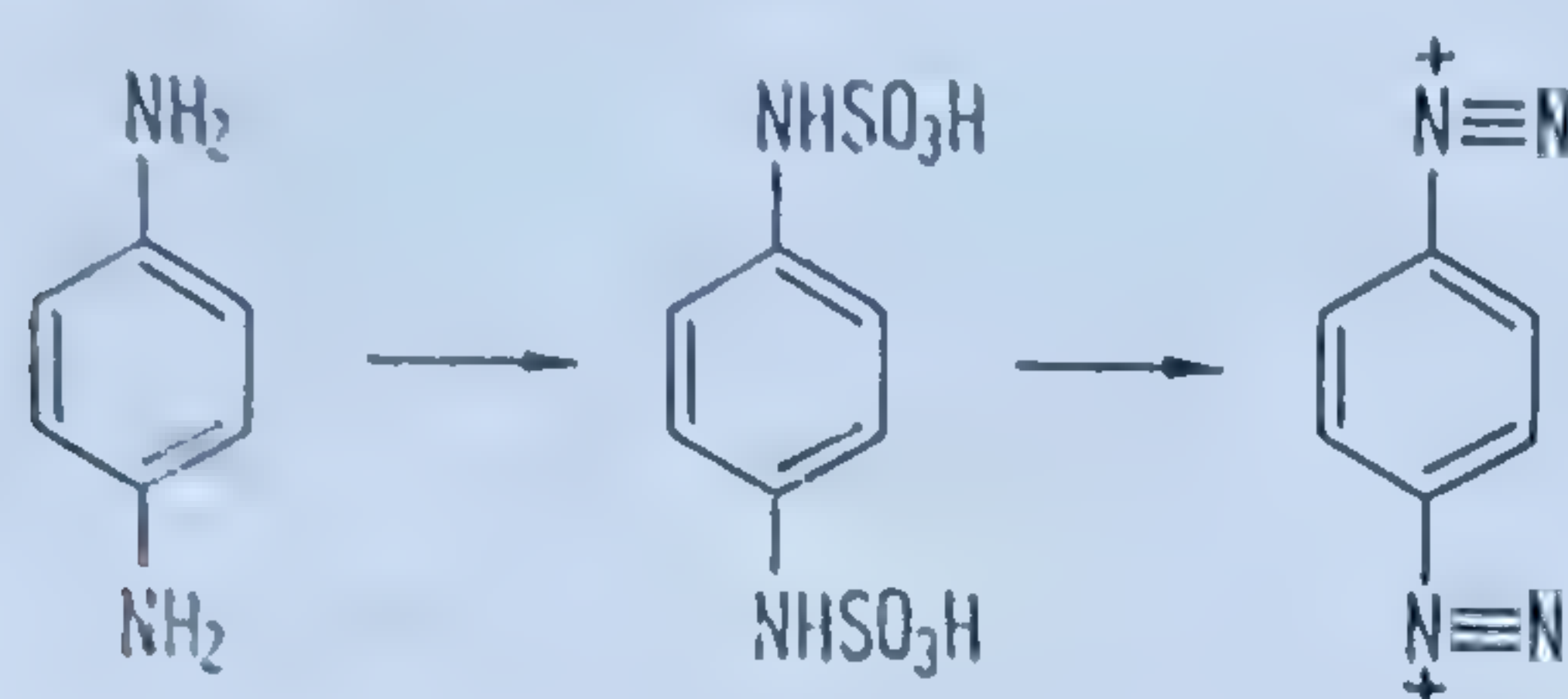


Orto-diaminele se diazotează la o singură grupă amino și cupleză apoi la atomul de azot al celeilalte grupe amino, formînd diazoaminoderivați ciclici:



Meta-diaminele se diazotează parțial la o grupă amino sau la amîndouă, cuplînd apoi cu restul de amină rămasă nediazotată, formîndu-se coloranți mono-, respectiv dis-azoici. Cuplarea nu mai are loc dacă *m*-diamina conține și o grupă atrăgătoare de electroni în nucleul aromatic.

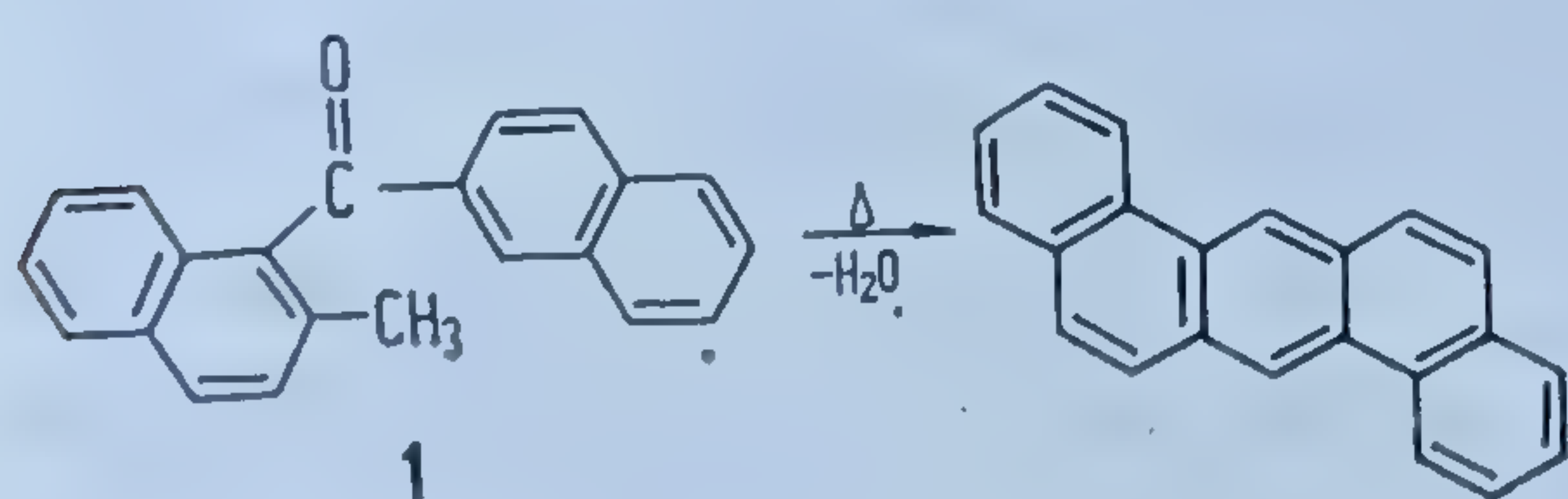
Para-diaminele se diazotează în o singură grupă amino, bazicitatea celeilalte grupe fiind mult micșorată sub influența grupei diazo formate, atrăgătoare de electroni. Cu acid nitrozilsulfuric diaminele se diazotează în ambele grupe amino. Dacă se transformă în prealabil diaminele în acizii sulfonici (sub acțiunea complexului piridină- SO_3), se poate efectua diazotarea una sau a ambelor grupe amino, tratând cu cantitatea corespunzătoare de nitrit de sodiu în soluție de acid clorhidric:



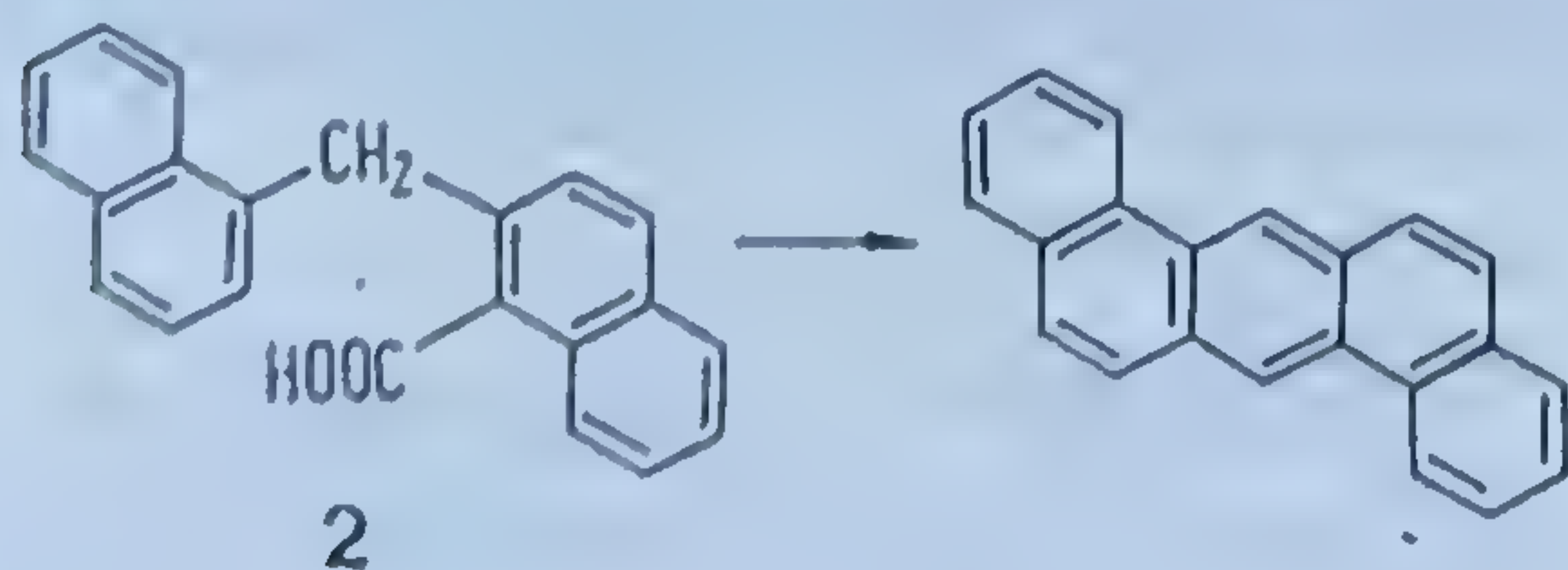
Derivații de benzidină și alte diamine cu grupele amino în nuclee diferite se diazotează simultan la ambele grupe (tetrazotare). Monodiazotarea clorhidratului de benzidină se realizează în mediu de acid acetic, cu cantitatea echimoleculară de nitrat de sodiu.

Bibl.: Woodward, H. E., *Diazotation and Coupling*, în Groggins P. H., *Unit Processes in Organic Syntheses*, ed. 3, McGraw Hill, New York, 1947, p. 129; Saunders K. H., *The Aromatic Diazo Compounds and their Technical Applications*, Ed. 2, Arnold, London, 1950; Ullmanns *Encyklopädie der technischen Chemie*, Weinheim, 1975, vol. 10, p. 109; Floru, L., Urseanu, F., Tărăbășanu, C., Palea, R., *Chimia și tehnologia intermediarilor aromatici și a coloranților*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980, p. 304.

DIBENZ[a,h]ANTRACEN (1,2;5,6-dibenzoantracen), $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$, hidrocarbură aromatică polinucleară catacondensată, masă mol. 278,33, foie înecolore, p.t. 266,5... 267° C, cristalizează în două forme, monoclinică și romboedrică, sublinează; insolubilă în alcool și eter, greu solubilă în acid acetic și foarte ușor solubilă în benzen, toluen, xileni. Soluțiile prezintă o fluorescență verde-albăstruie. Se obține prin sinteză Elbs din 2-naftil-1-(2-metilnaftil)-cetona (1) după metoda lui E. Clar (1929):

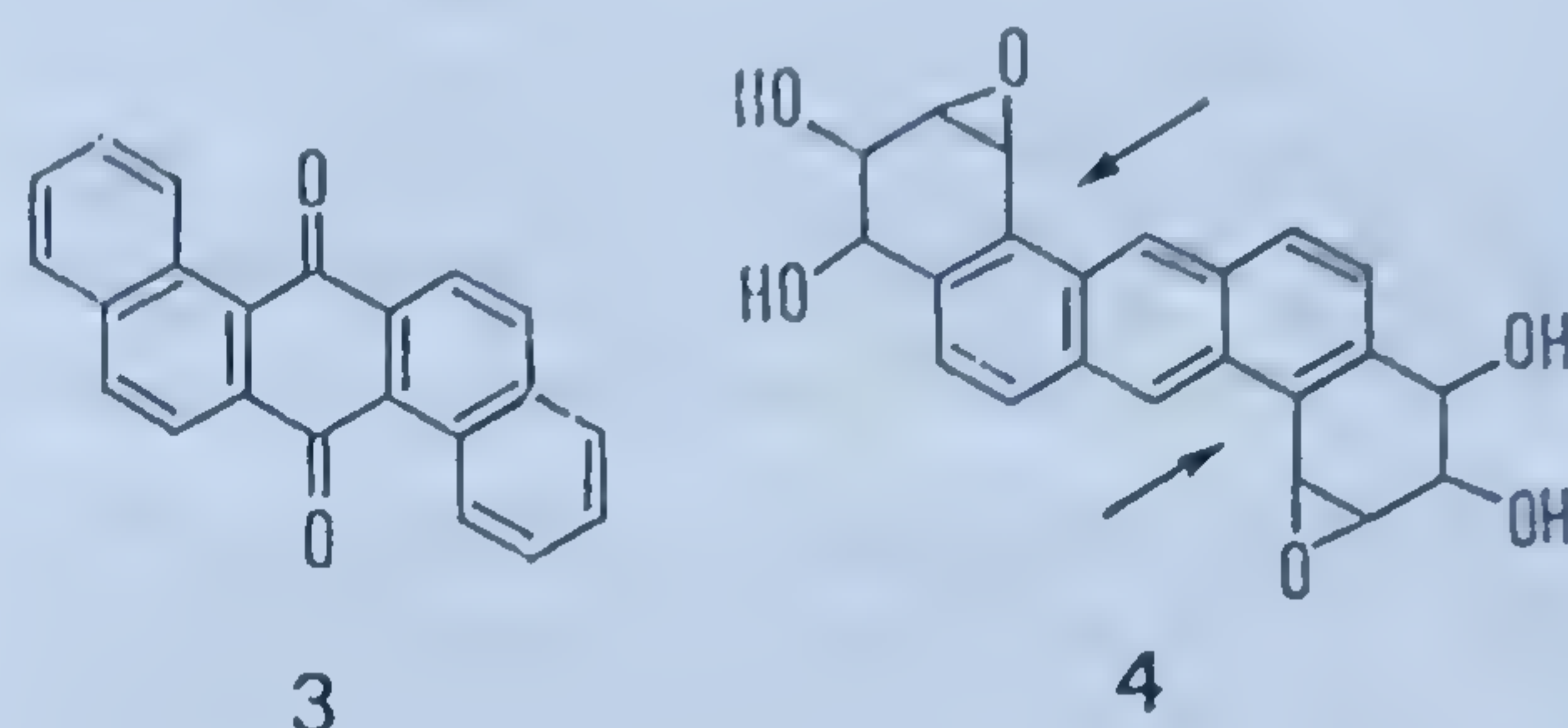


sau prin tratarea acidului 2 cu acid fluorhidric, urmată de încălzire cu pulbere de zinc și hidroxid de sodiu apos:

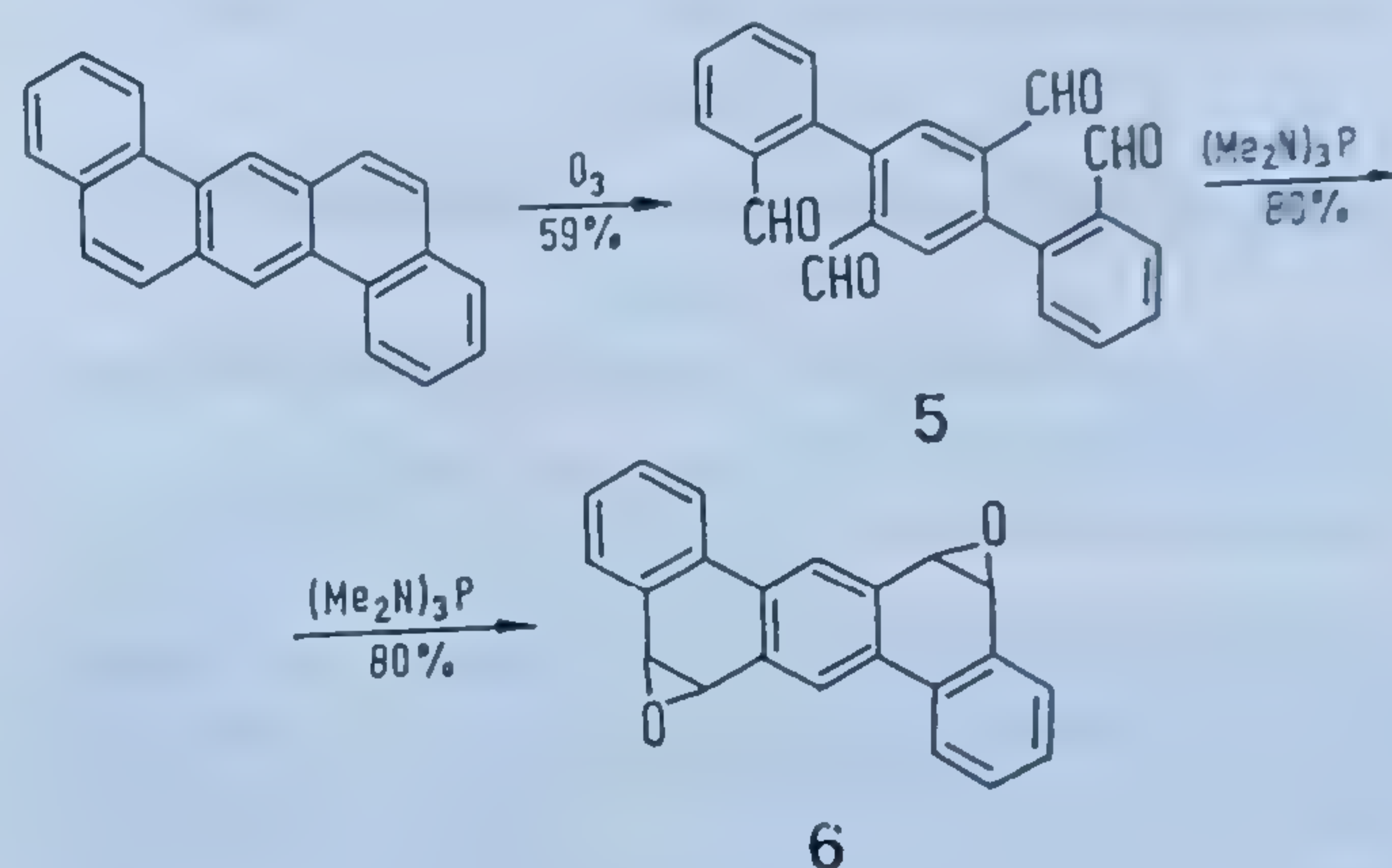


Formează prin oxidare cu dicromat de potasiu în acid acetic dibenzo[a,h]antrachinonă (3). Este unul dintre cele mai puternice cancerigene, fiind des utilizat în studii de cancerogeneză. Deoarece conține două reguli balt (indicate prin săgeți) d. poate fi metabolice oxidat în ambele nuclee marginale

în epoxi-diol (4) care constituie „agenții ultimi” în cancerogeneză:

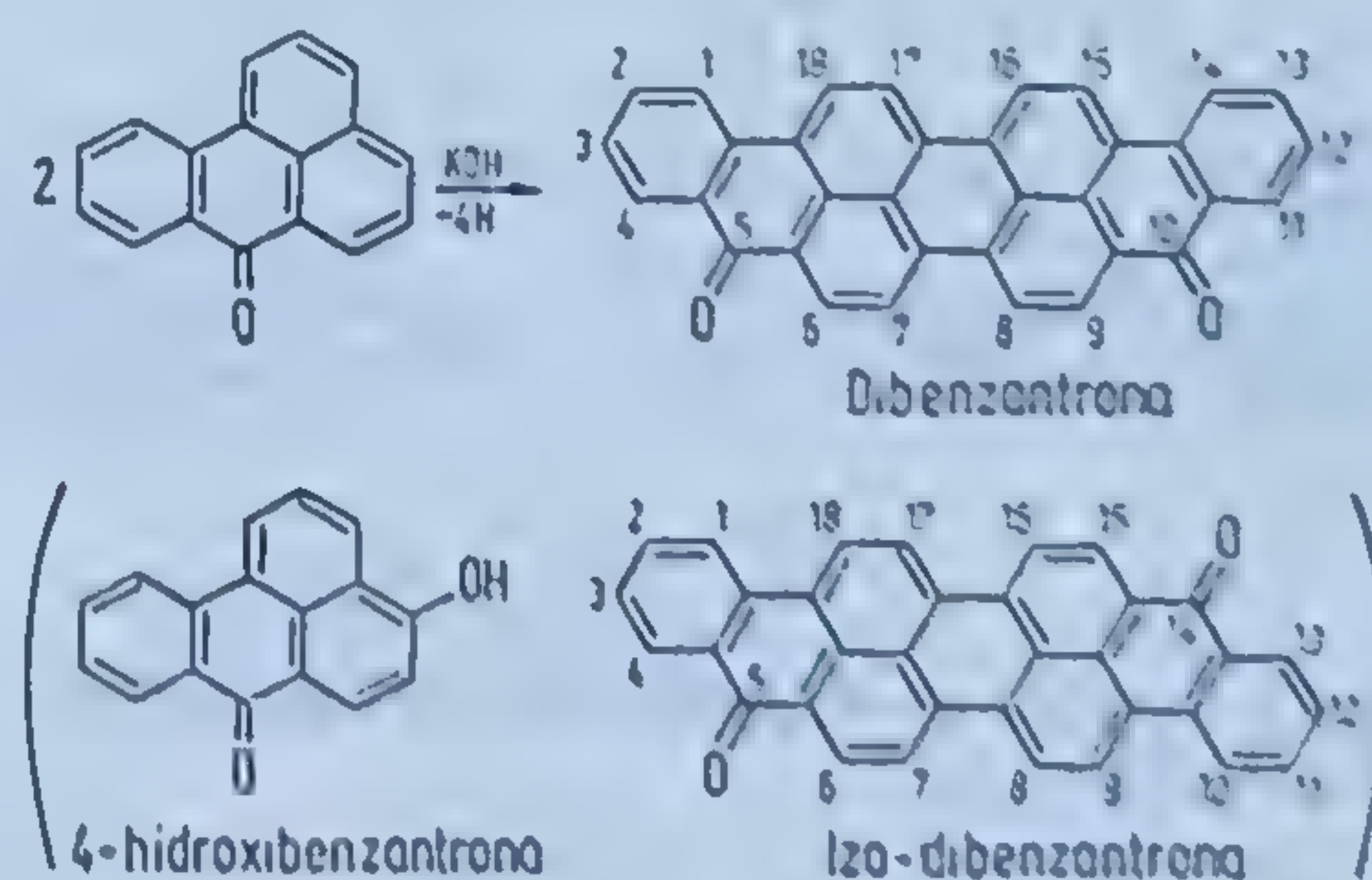


La ozonoliză d. formează tetraaldehida 5 care prin cuplare reductivă trece în diepoxidul 6, utilizat și el în studii metabolice de activitate cancerigenă:



V. și Cancerigene

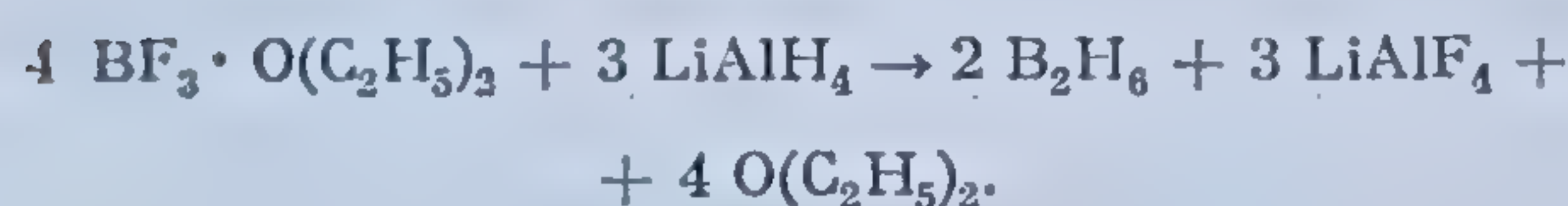
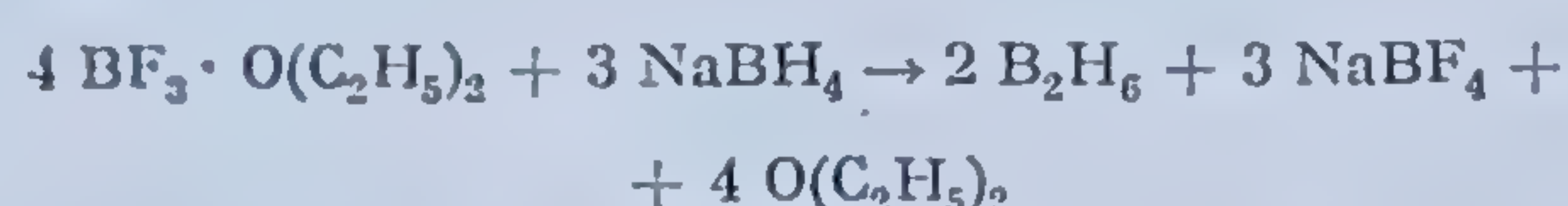
DIBENZANTRONĂ (Violantrona, Albastru de cadă 20, C.I. 59.800), $\text{C}_{34}\text{H}_{16}\text{O}_2$, masa mol. 456,51, pulbere albastru închis, solubilă în nitrobenzen. Se fabrică prin topirea benzantronei la 225° C cu un amestec de KOH, NaOH și acetat de sodiu, folosind drept solvent inert naftalina, trietilen-glicol, polietilenglicol. Ca produs secundar se formează izo-dibenzantrona și 4-hidroxibenzantrona.



După terminarea reacției masa se trece pe o cantitate mare de apă. Se adaugă kieselgur și $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, care la 60°C reduce d. la leucoderivat solubil, care se filtrează de impurități și produse secundare. Prin barbotare de aer în soluția de leucoderivat, precipită d. care se filtrează, se spală cu apă și se usucă. Prin bromurarea d. cu brom în HClSO_3 , în prezența unor mici cantități de iod, rezultă 10,17-dibrom d. (Albastru de cadă 10, C.I. 59805), iar la clorurare cu clor gazos, SO_2Cl_2

sau SOCl_2 se formează 3,12,10,17-tetraclor- d. (Albastru de cadă 22, C.I. 59820). Prin metilarea 16,17-dihidroxil d. cu $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{CH}_3$ în triclorbenzen la $212 \dots 216^\circ\text{C}$, rezultă 16,17-dimetoxil d. (Verde de cadă 1, C.I. 59825) care se poate utiliza și ca pigment. Izo-dibenzantrona (Izoviolantrona; Violet de cadă 10, C.I. 60.000) se obține industrial prin fuziunea alcalină-alcoolică a 3-clorbenzantronei cu KOH în izobutanol la $150 \dots 170^\circ\text{C}$. La clorurarea izo-dibenzantronei rezultă 16,17-diclorizodibenzantrona (Violet de cadă 1, C.I. 60.010) care se poate folosi și drept pigment.

DIBORAN, B_2H_6 , gaz incolor, p.f. $-92,5^\circ\text{C}$, p.t. $-165,7^\circ\text{C}$, autoinflamabil, foarte toxic. Formează cu aerul amestecuri explozive. Este sensibil la acțiunea oxigenului și vaporilor de apă; căldura de formare cca 7 kcal/mol. Se poate prepara prin numeroase metode, bazate în esență pe reducerea unei halogenuri de bor cu hidruri metalice ca NaH, LiH, LiAlH_4 sau NaBH_4 . Un procedeu de laborator convenabil se bazează pe reacția dintre NaBH_4 și eteratul trifluorurii de bor în diglim, dar reducerea se poate face și cu hidrură de litiu și aluminiu:



D. se mai poate obține prin reacția borohidruirii de potasiu cu acid fosforic sau sulfuric:



și prin reducerea oxidului de bor cu aluminiu metalic și hidrogen, în prezența clorurii de aluminiu anhidre, la temperatura de 150°C și presiune de 750 atm. Structura d. reprezintă un exemplu tipic de moleculă cu deficit de electroni, conținând două legături tricentrice $\text{B} \dots \text{H} \dots \text{B}$, care mențin împreună doi atomi de bor (fig. 1). O asemenea legătură se formează prin suprapunerea orbitalei s a hidrogenului cu două orbitale hibride sp^3 ale celor doi atomi de bor, iar orbitala moleculară tricentrică formată se ocupă cu o pereche de electroni, provenind unul de la bor, celălalt de la hidrogen (fig. 2).

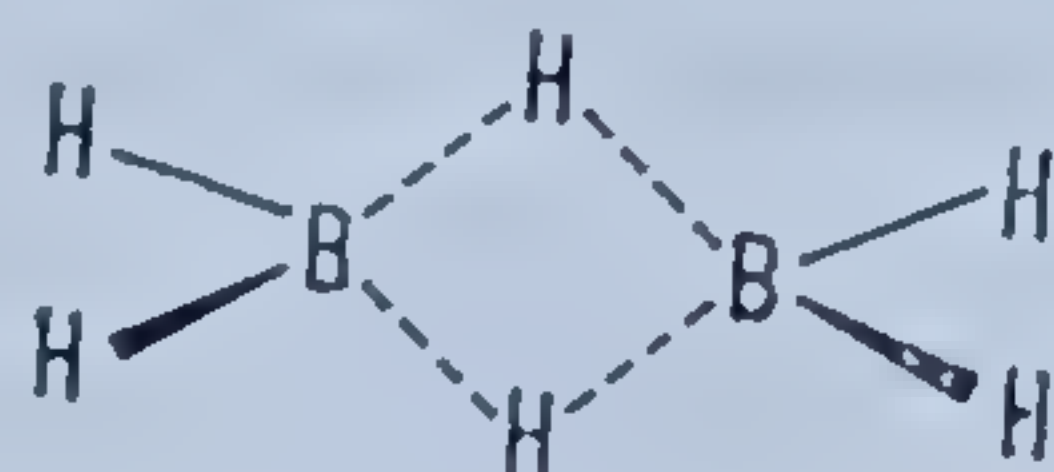


Fig. 1

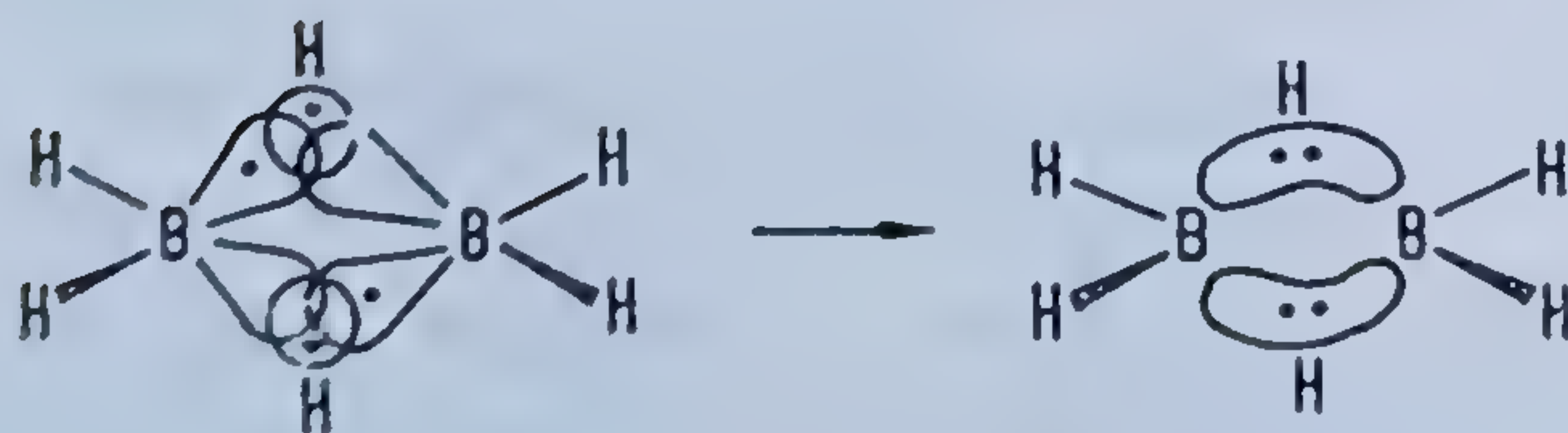
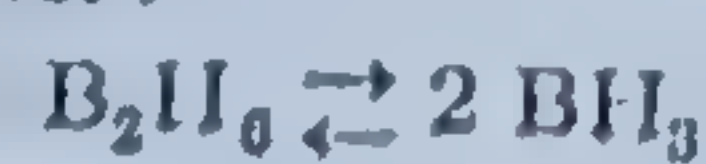


Fig. 2

Prin piroliza d. se formează borani superiori, procesul implicând disocierea moleculei:



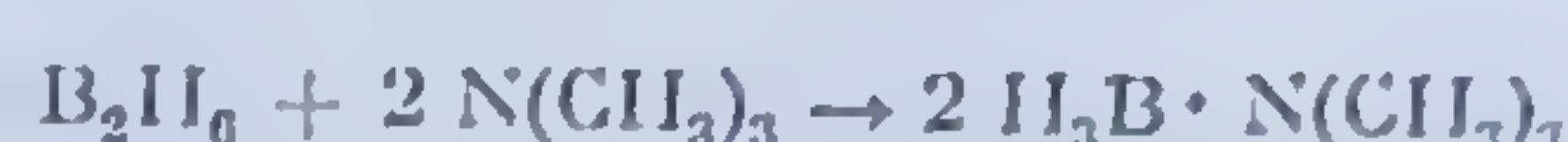
urmată de adiție, disociere și condensare:



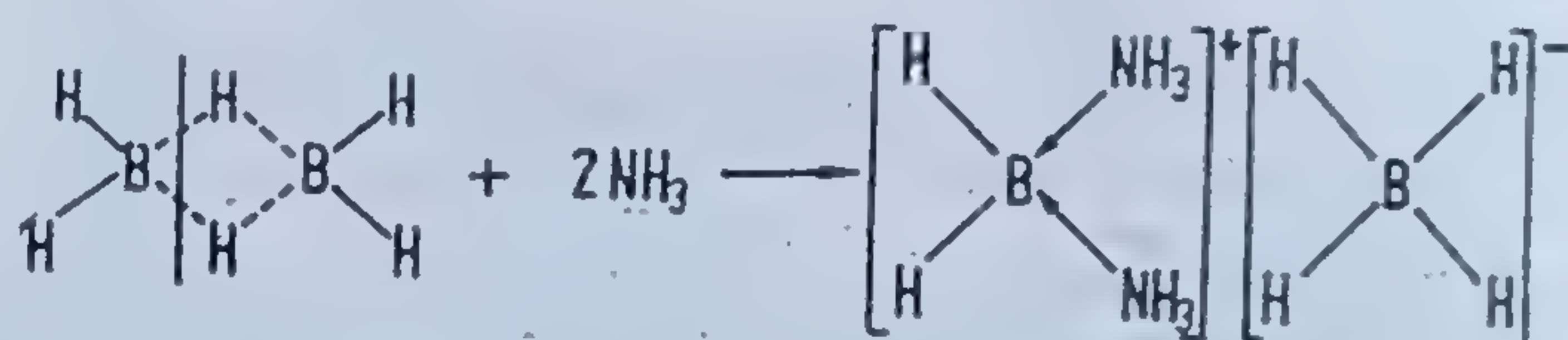
Molecula d. poate fi scindată simetric cu diferiți reactivi donori (amine, eteri, fosfine, tioeteri și alți agenți nucleofili):



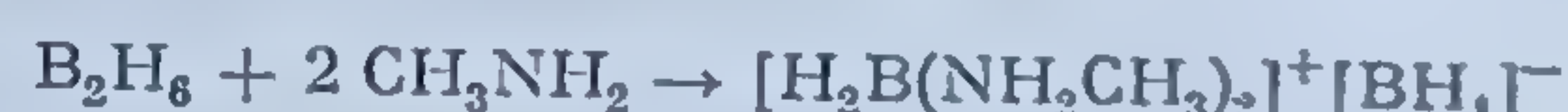
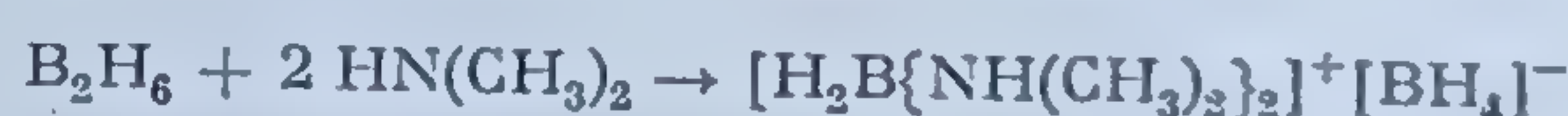
ca de exemplu:



Scindarea asimetrică a d. are loc cu amoniac, rezultând un compus salin, descris în literatura de specialitate ca „diamoniatul diboranului”, $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2 \text{NH}_3$, și dovedit ulterior a fi o borohidruură de diaminboroni:



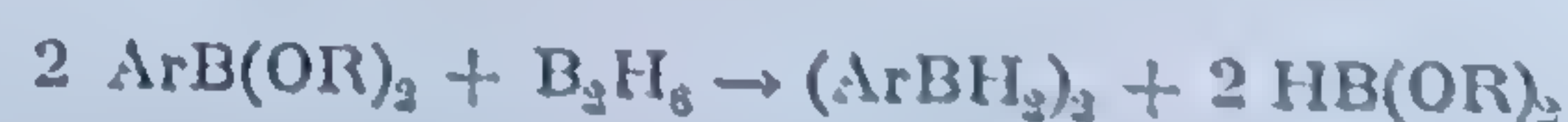
Alte scindări asimetrice decurg cu dimetilsulfoxid, dimetilamină sau monometilamină:



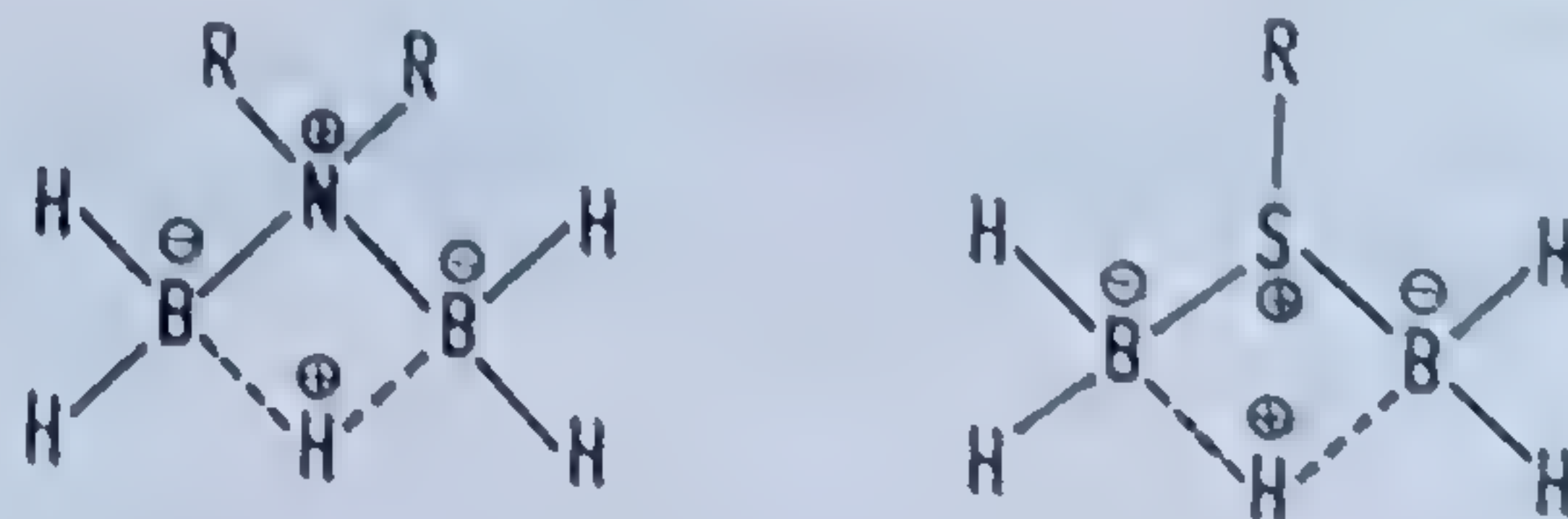
Se cunosc și derivați substituiți ai d., ca de exemplu halogenuri. Astfel, $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ se poate obține prin bromurarea directă a d., prin reacția dintre BBr_3 și B_2H_6 , sau prin reacția d. cu HBr. Derivații organo-substituiți se formează prin reacții între d. și trialchilborani:



Esterii acizilor arilboronici sînt reduși cu d. la arilderivați ai d.:

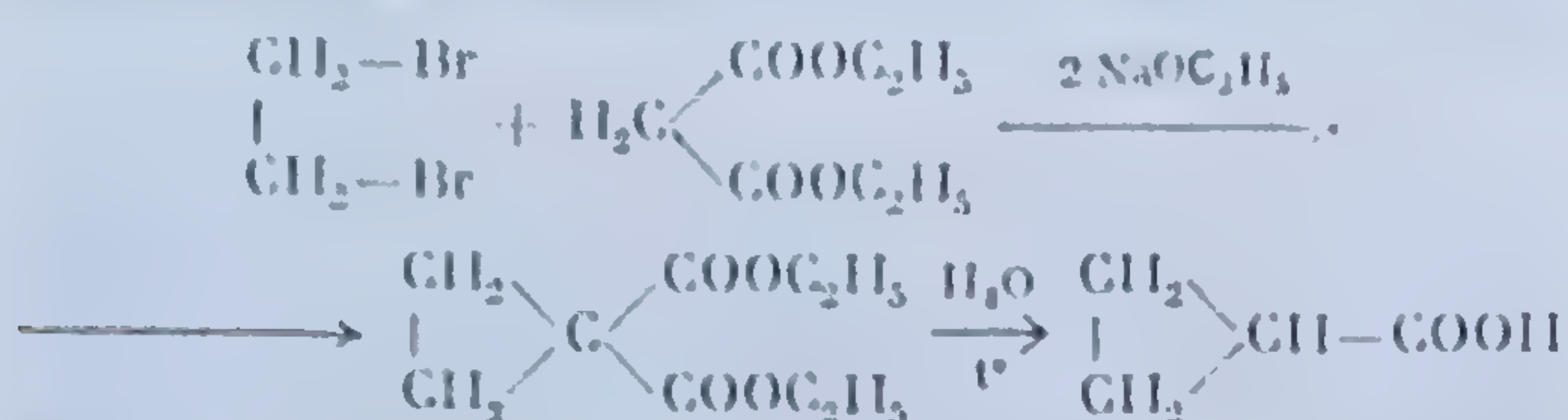


Au fost sintetizați și derivați ai d. în care un atom de hidrogen din puntea tricentrică a fost înlocuit cu azot sau sulf:

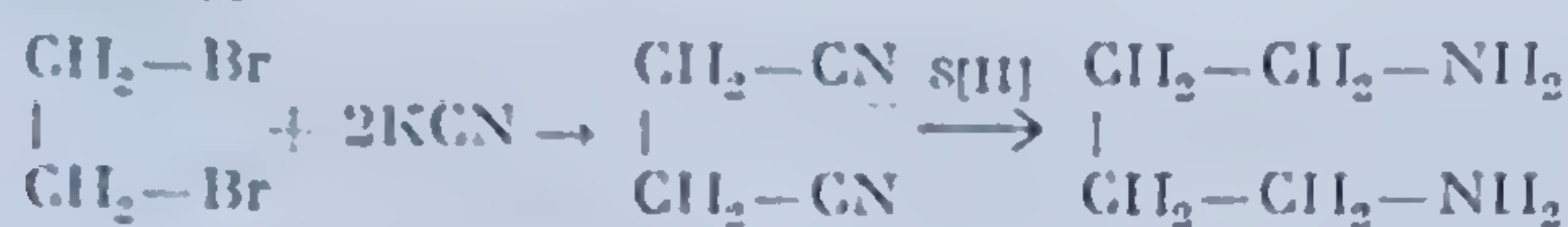


Asemenea compusi se formează prin reacțiile d. cu aminoborani, $(\text{R}_2\text{NBH}_2)_3$, respectiv cu mercaptoborani $(\text{RSBH}_2)_3$. O importanță deosebită prezintă reacțiile de adiție ale d. la olefine (v. Hidroborare).

prin metoda Perkin jr. se obțin acizi din clasa cicloalcanilor :

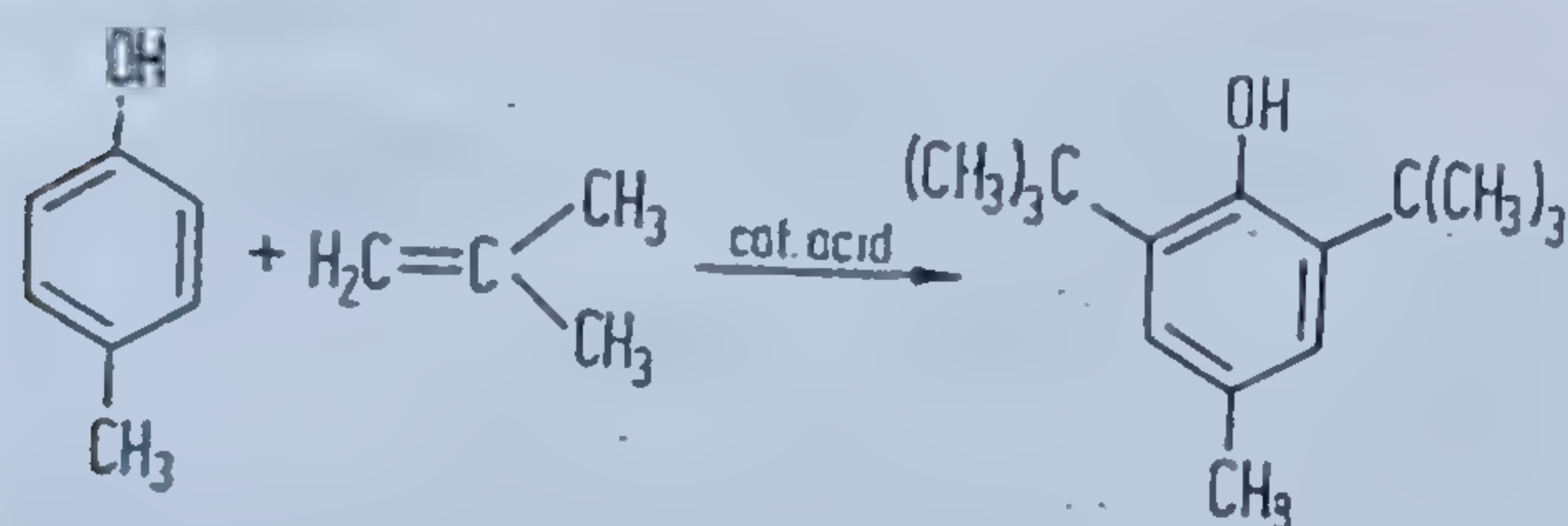


Reacția cu cianură de potasiu, urmată de reducere, conduce la putrescină :

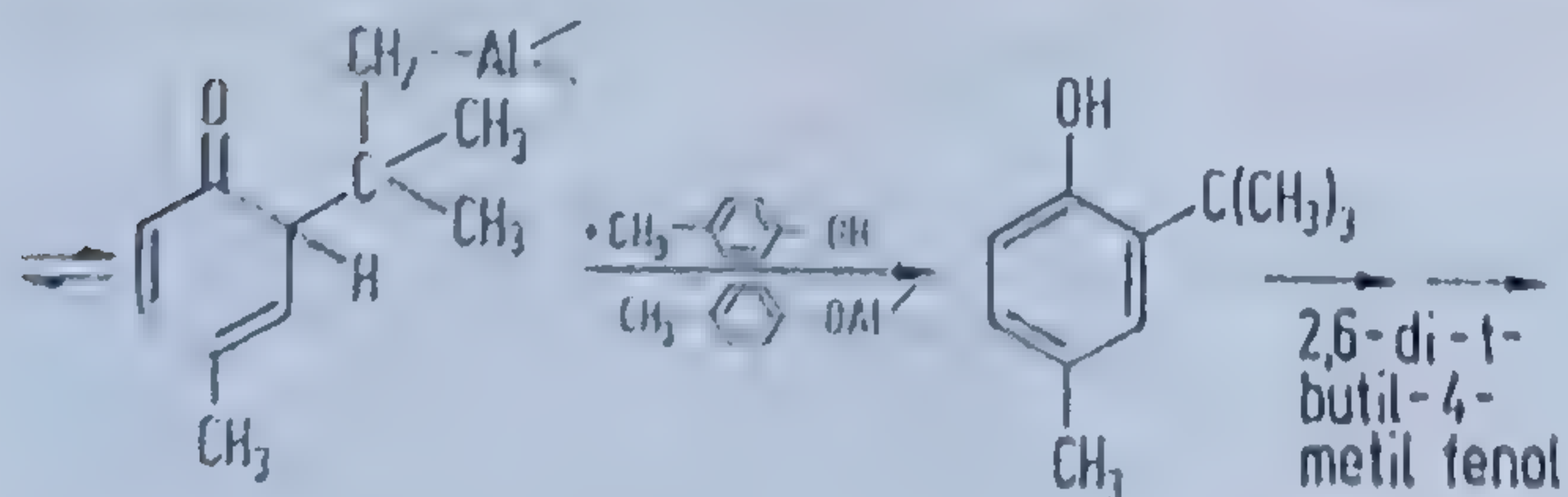
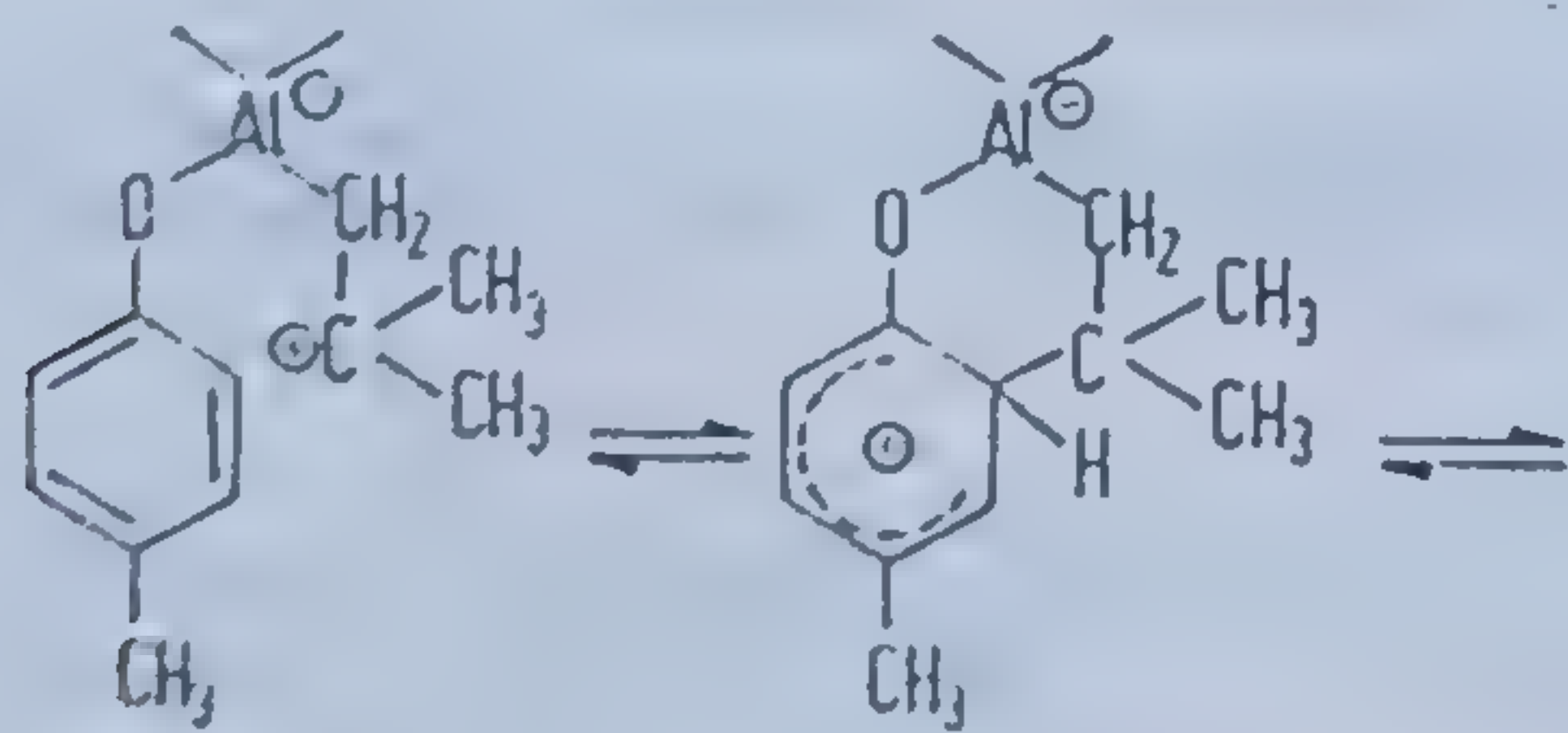


1,2-D. este toxic. Inhalarea vaporilor și acțiunea prelungită asupra pielii trebuie evitate. 1,2-D. este cea mai ieftină combinație organică cu brom. Se folosește în mare măsură ca adaos la combustibilii cu tetraetilplumb, pentru a împiedica separarea plumbului. În cantități limitate servește ca solvent pentru celuloză, rășini și ceruri și ca produs intermediar în sinteza organică.

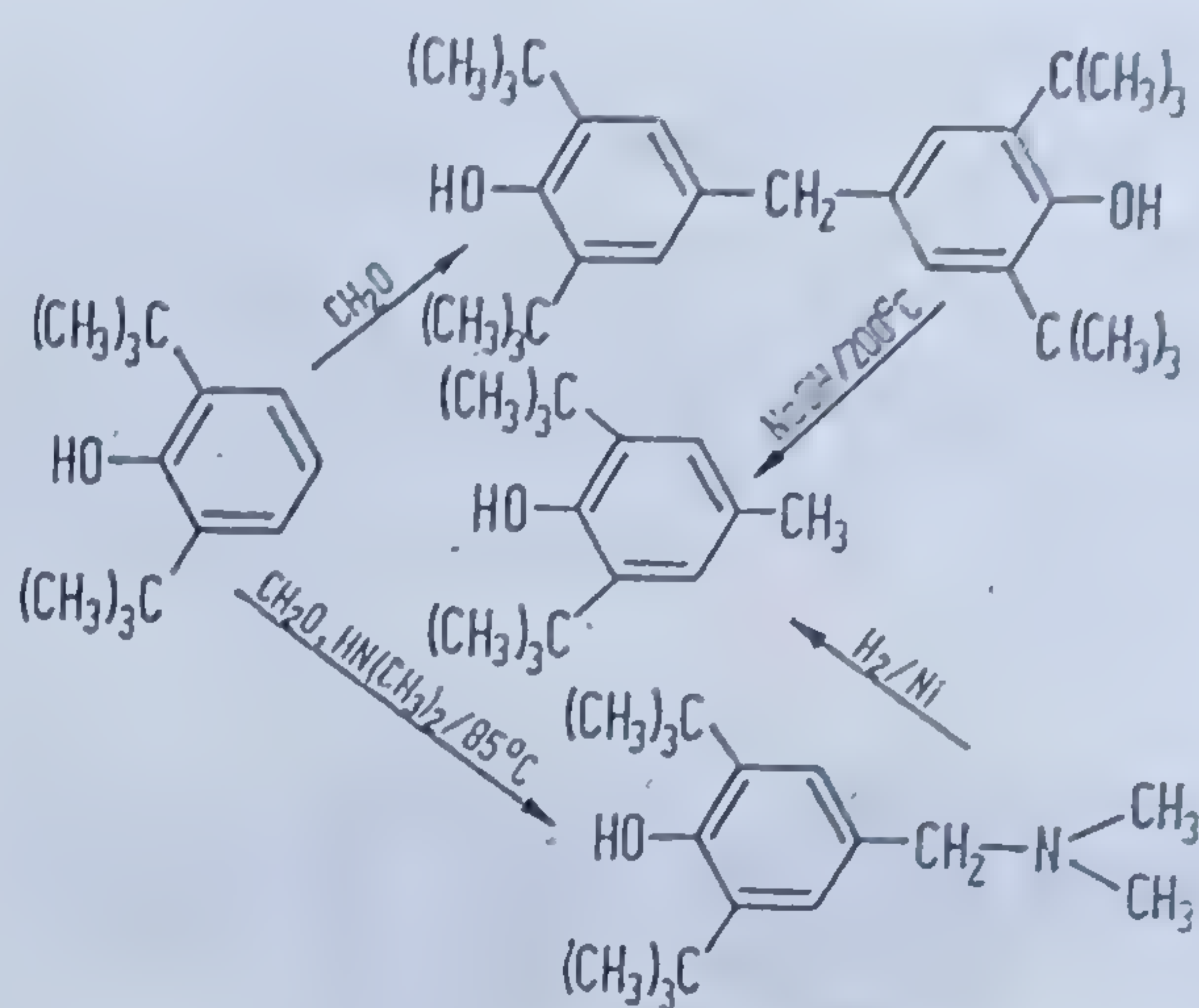
2,6-DI-*t*-BUTIL-4-METIL FENOL, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$, masa mol. 220,3, solid alb, p.t. 70°C , p.f. 266°C (760 torr), p.f. 147°C (20 torr), practic insolubil în apă și soluții apoase de alcalii, solubil în soluție alcalină de metanol și în solvenți organici uzuali (hidrocarburi alifatiche, benzen, alcool etilic, eter etilic, acetonă, tetraclorură de carbon etc.). Sinteza d. se realizează plecând de la *p*-crezol prin tratare cu izobutenă, în prezența unui catalizator acid :



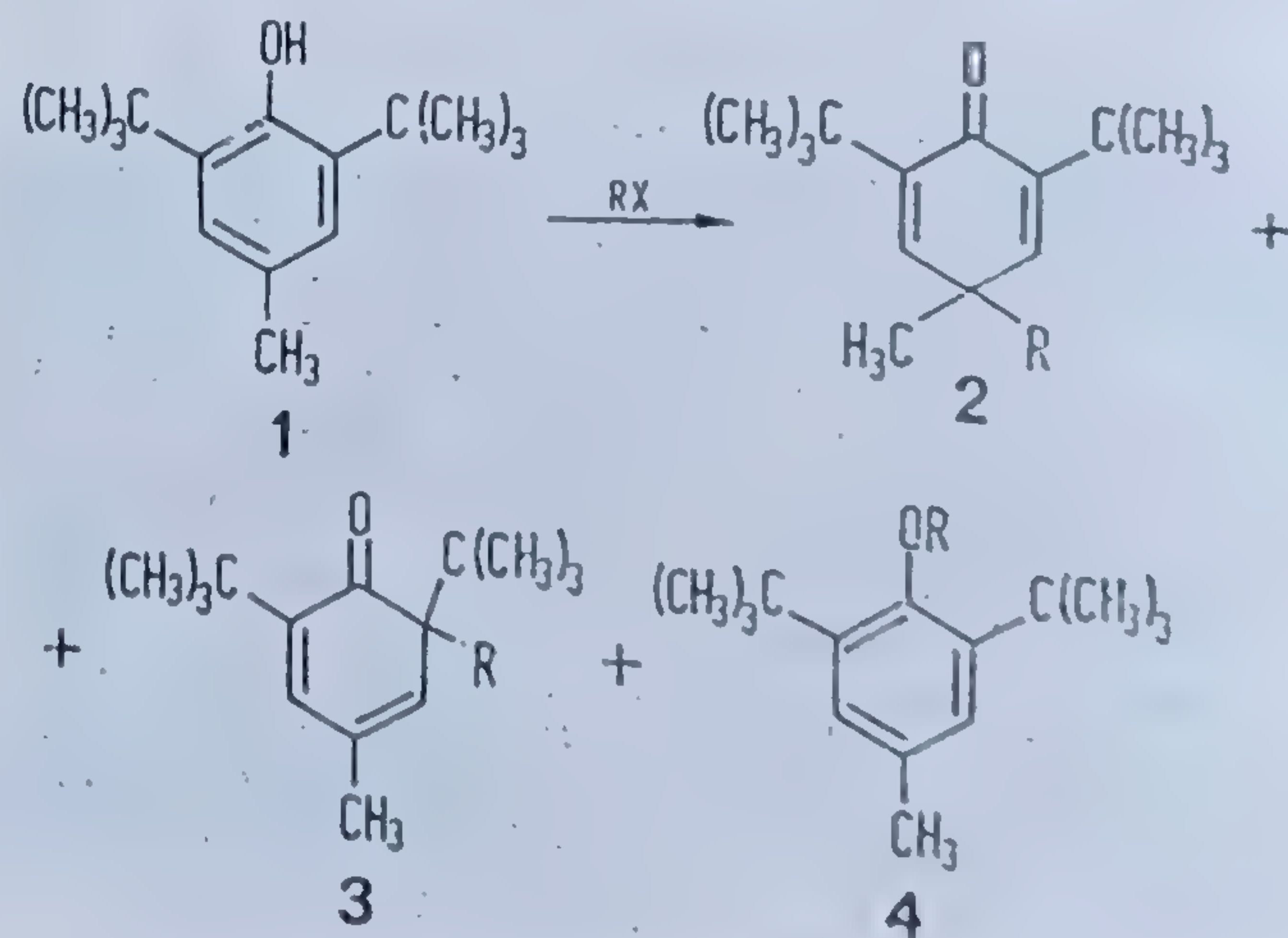
Drept catalizator se utilizează acizi Brönsted (de exemplu, acid sulfuric, acid fosforic depus pe suport de kieselgur, schimbători de ioni acizi) sau acizi Lewis (clorură de aluminiu, trifluorură de bor). Produsul brut astfel obținut se purifică pentru îndepărtarea produsilor secundari (2-*t*-butil-4-metil fenol, 2,4,6-tri-*t*-butil fenol, cit și produși alchilați ai *m*-crezolului, existent în materia primă). Purificarea se realizează prin distilare fracționată, urmată de recristalizare din amestecuri de solvenți (de exemplu, alcool/apă). Un catalizator recent utilizat în sinteza d. este fenoxidul de aluminiu al *p*-crezolului. Acest catalizator este specific pentru alchilări în pozițiile *orto* ale fenolului.



Pentru a se obține un d. de înaltă puritate se utilizează drept materie primă 2,6-di-*t*-butil fenol (preparat din fenol și izobutenă). Sunt cunoscute următoarele sinteze :

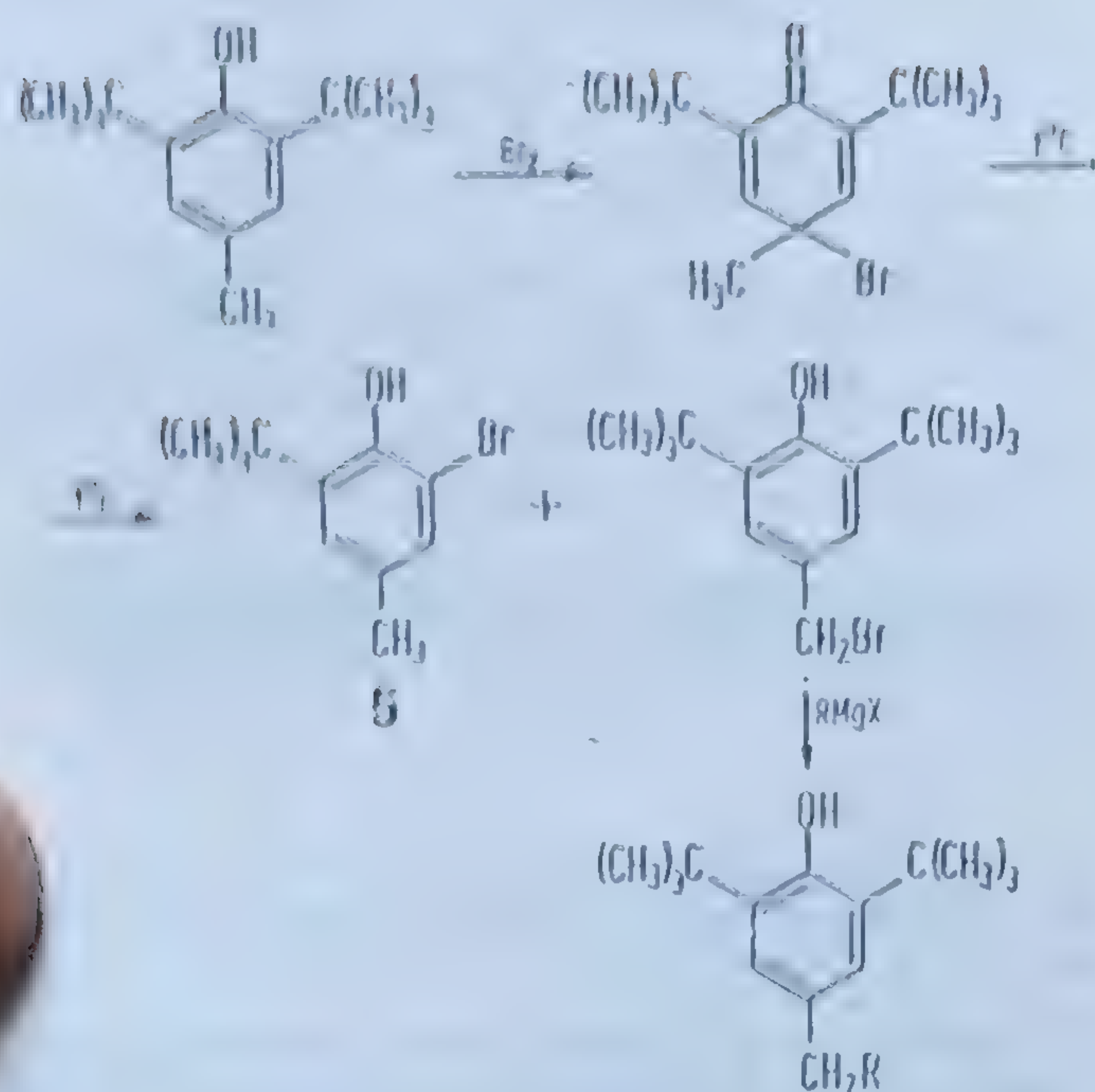


Proprietățile chimice ale d. sint cele ale fenolilor și alchilfenolilor, cu unele diferențe ce apar datorită aglomerării sterice la grupa hidroxil. Astfel, d. nu dă reacție cu clorura ferică, reacție caracteristică fenolilor (v. *Fenoli*). Reacțiile d. sint variate funcție de poziția atacată (la grupa hidroxil, nucleul aromatic sau catena laterală) și de structura intermediarului (ionic sau radicalic). La tratarea d. cu un derivat halogenat se obține un amestec de produși alchilați : la nucleu (2, 3) și la grupa hidroxil (4). Alchilarea la nucleu are loc în pozițiile *o*- și *p*- în care preexistă un substituent alchil, obținându-se produși cu structură chinoidă :

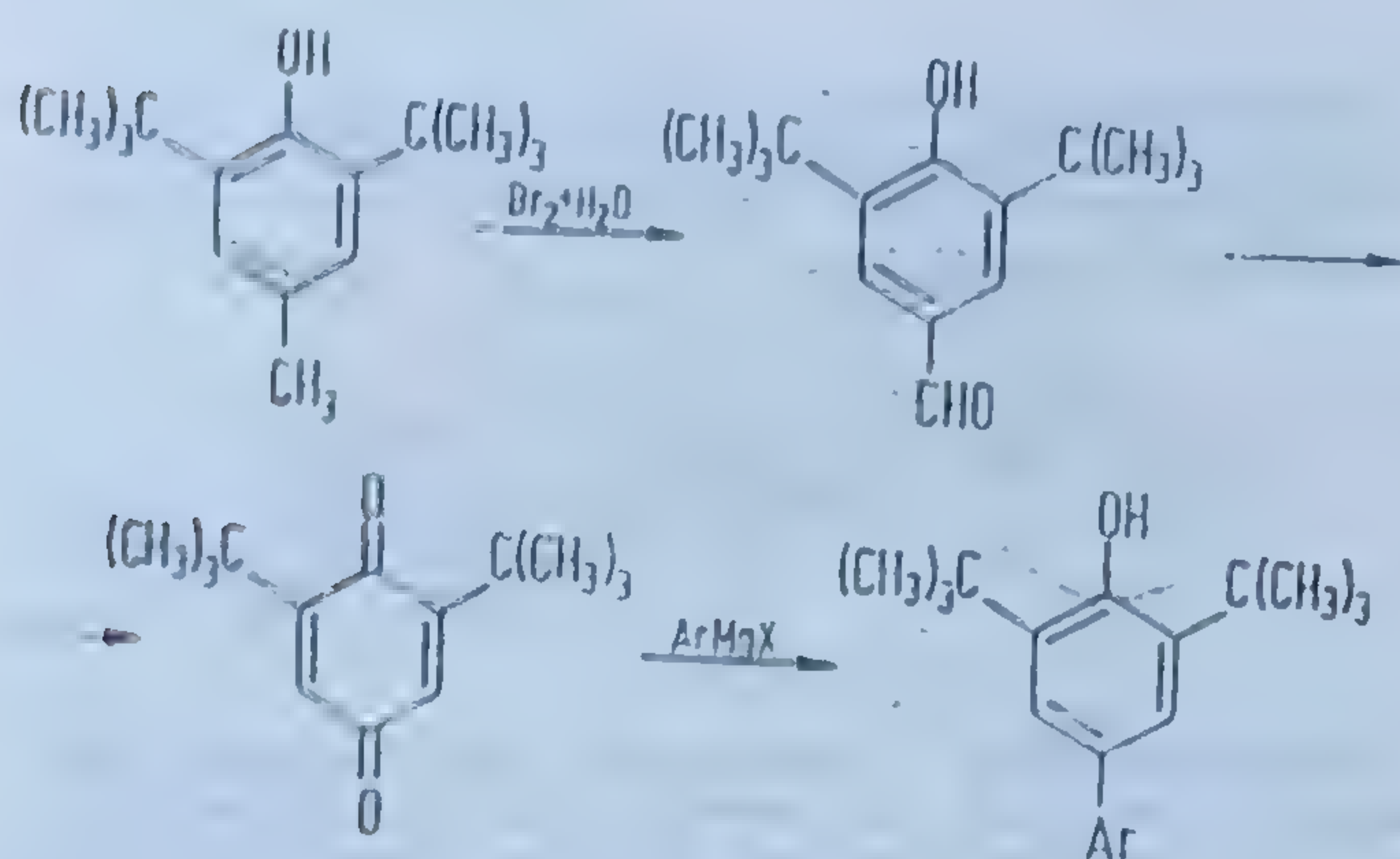


Raportul între produși 2 + 3 și 4 depinde de agentul de alchilare și de solventul utilizat (nucleofilitatea acestuia). În cazul în care se urmărește prepararea eterilor corespunzători (4), reacția de alchilare se desfășoară cel mai bine în prezența catalizatorilor de transfer de fază sau se utilizează ca materie primă sarea de sodiu a d. Reacția cu halogenii duce la produși diferiți, funcție de condițiile de reacție utilizate. Tratat cu brom, la rece, d. se substituie la nucleu, iar la cald se obține compusul bromurat în catena laterală, materie primă în sinteza altor alchil fenoli. Din reacție rezultă și un produs

— nucleu aromatic (5)



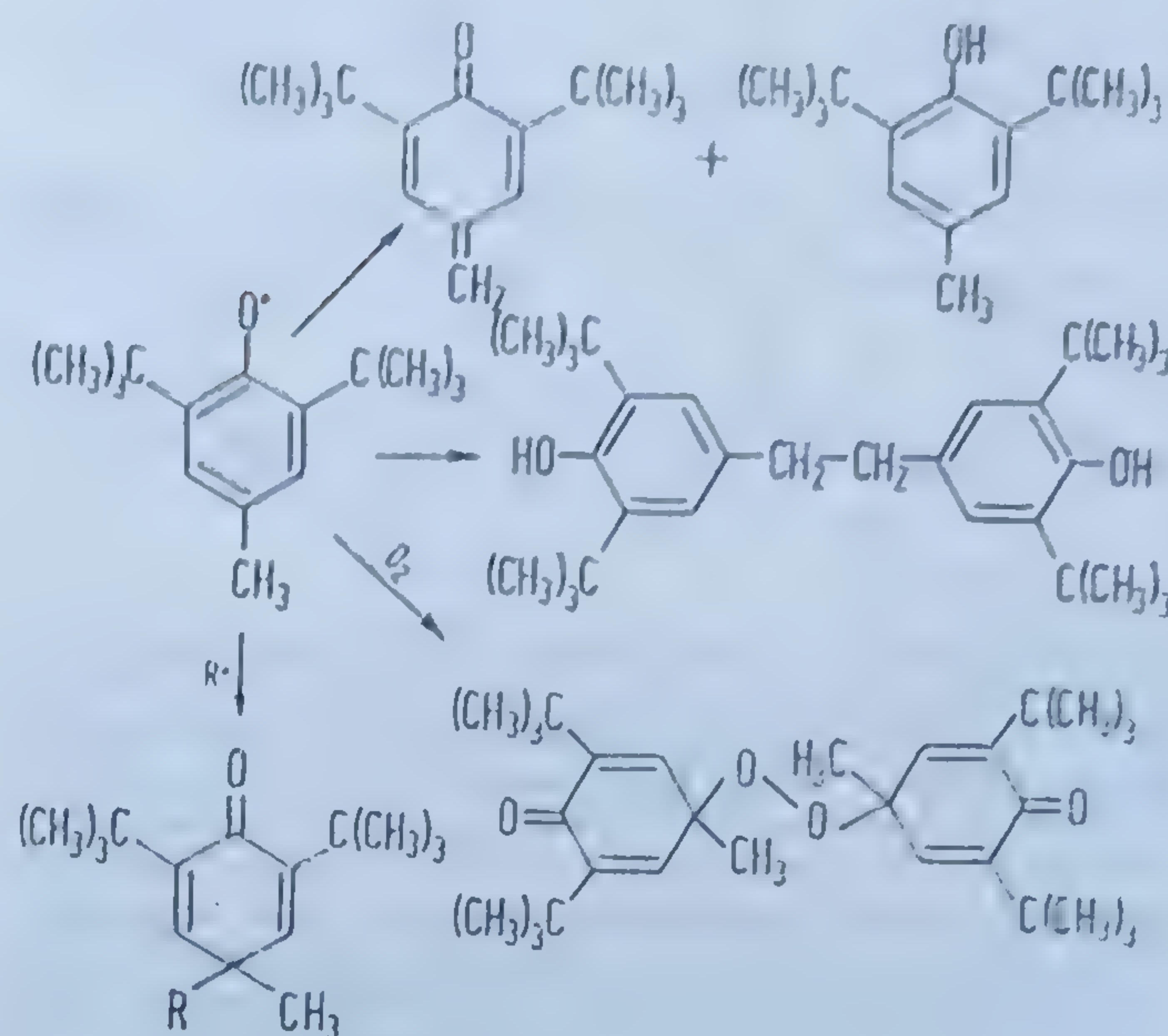
La bromurare, în prezența apei, se formează, într-o primă etapă, o aldehidă fenolică, instabilă, ce se oxidează ușor la 2,6-di-*t*-butil chinonă, materie primă în sinteza compuşilor substituiți în poziția 4 cu grupe aril:



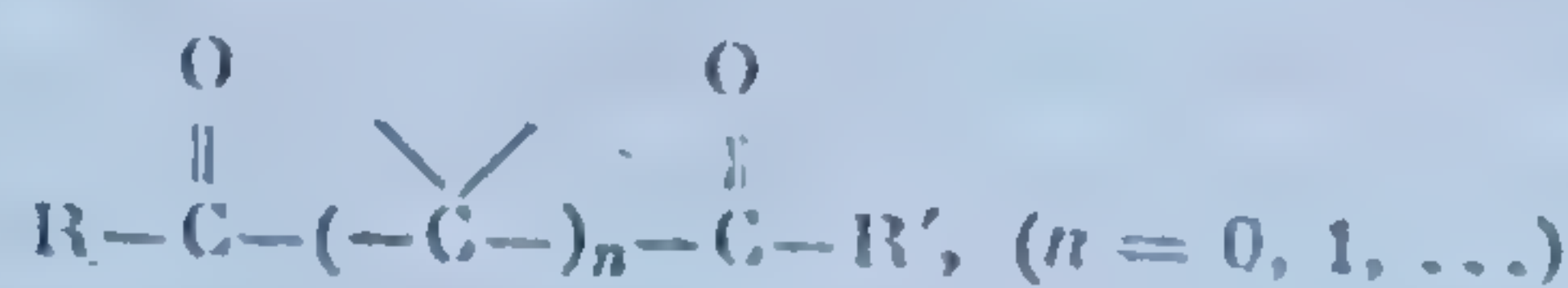
Deosebit de interesante, din punct de vedere teoretic și practic, sînt reacțiile de oxidare ale d. Existența unor substituenți voluminoși, vecini cu grupa hidroxil, ducă la o stabilizare avansată a radicalului liber, generat în procesul de oxidare. Pe acest fenomen se bazează utilizările d. la stabilizarea compuşilor organici ușor oxidabili. Acest radical se poate stabili prin dimerizare, disproporționare, aditii etc.

D. este folosit ca stabilizator, inhibitor al reacțiilor de oxidare. Adăugat în cantități mici (0,01 — 1%) stabilizează: benzine auto și pentru avioane, lubrifianti (uleiuri de turbine), cauciucuri sintetice (polibutadienă, butadienă-stiren, butadienă-acrilonitril), mase plastice (polietenă, polipropenă, polistiren), plastifianti. Utilizarea în amestec cu agenți de complexare ai ionilor metalici (hidroxiacizi, aminoacizi) duce, prin sinergism, la creșterea capacității sale de anti-

oxidant. Sin. 2,6-di-*t*-butil-*p*-crezol, Toluen hidroxi-butilat. Denumiri comerciale: Topanol, Ionol, B.H.T.

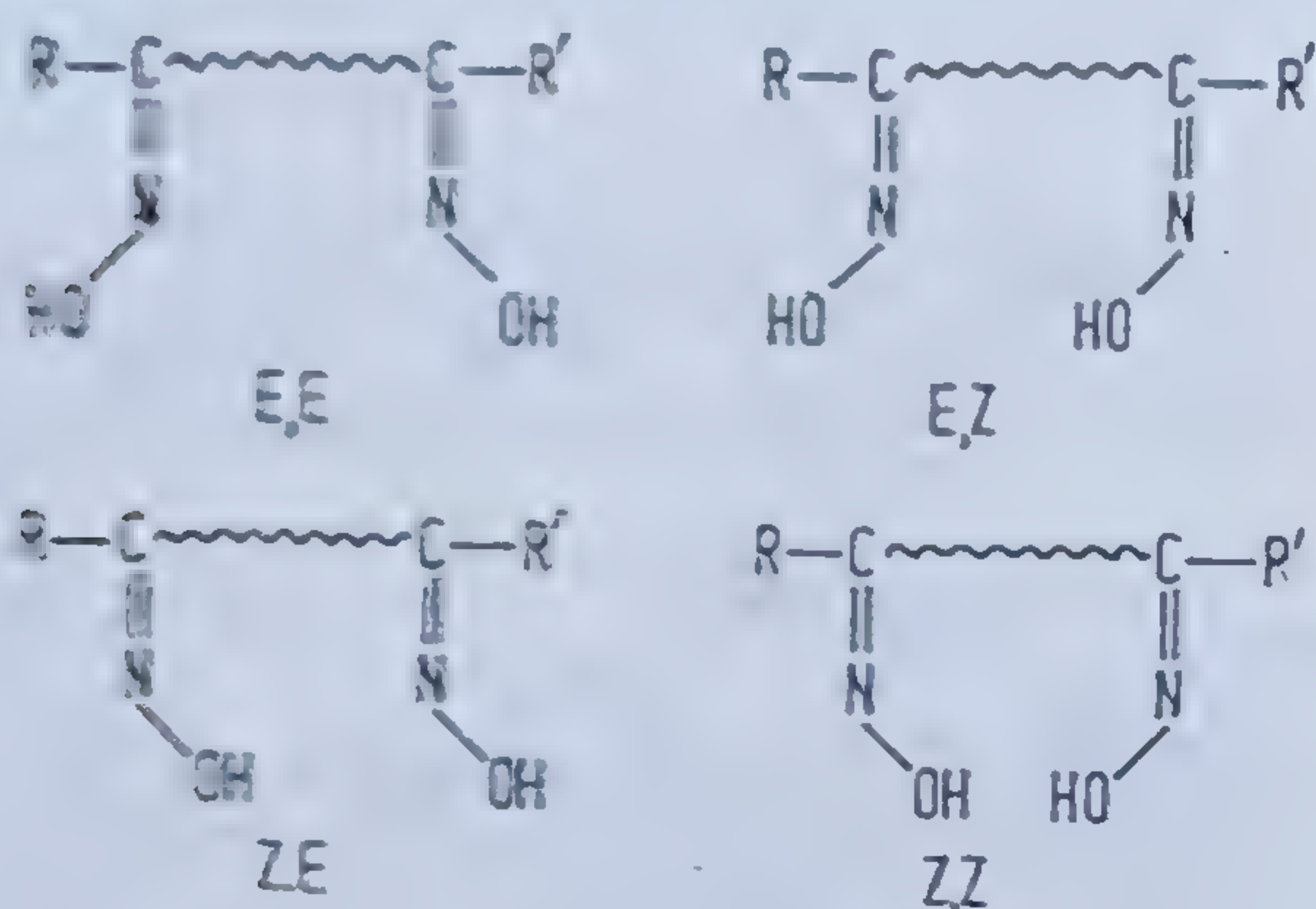


DICARBONILICI, COMPUȘI ~, clasă de substanțe organice avînd două grupări carbonil ($>\text{C}=\text{O}$), corespunzînd formulei generale



Generalități. Clasificare. După natura radicalilor R și R', compuşii dicarbonilici pot fi dialdehide ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$), dicetone ($\text{R} \neq \text{H}$; $\text{R}' \neq \text{H}$) sau ceto-aldehide ($\text{R} \neq \text{H}$; $\text{R}' = \text{H}$, sau $\text{R} = \text{H}$; $\text{R}' \neq \text{H}$). Radicalii R și R' pot fi, pe lîngă hidrogen, grupări alchil, cicloalchil, aril sau pot face parte (unul sau amîndoi) dintr-un ciclu de atomi de carbon rezultînd, în acest ultim caz, cetoaldehide ori dicetone ciclice. Reactivitatea grupărilor carbonil din compuşii dicarbonilici oglîndește reactivitatea mai mare a aldehidelor față de cetone, astfel că în general, reactivitatea compuşilor dicarbonilici scade de la dialdehide (de cele mai multe ori acești compuşii sînt neconservabili suferînd polimerizări), la cetoaldehide, apoi la dicetone; dintre acestea din urmă, cele mai puțin reactive sînt dicetonele aromatice (R, R' = Ar). În cele ce urmează, datorită metodelor comune de obținere, precum și a proprietăților chimice asemănătoare, nu se va face distincție între dialdehide, ceto-aldehide și dicetone. În multe reacții, compuşii dicarbonilici se comportă asemănător combinațiilor monocarbonilice (v. Aldehide, Cetone). Trebuie avut însă în vedere faptul că în compuşii dicarbonilici poate reacționa o singură grupare carbonil (existînd posibilitatea formării a doi monoderivați, dacă molecula este nesimetrică) sau ambele grupări carbonil pentru a forma un bis-derivat. În cazul cînd se formează derivați carbonilici ce prezintă izomerie sterică (oxime, fenilhidrazone, baze Schiff, cu izomerie E — Z sau, de exemplu, cianhidrine cu izomerie optică) se pot forma mai mulți bis-derivați izomeri. Astfel, de exemplu, pentru oxime, dacă $\text{R} \neq \text{R}'$ sînt posibile

stabilizarea oxime.

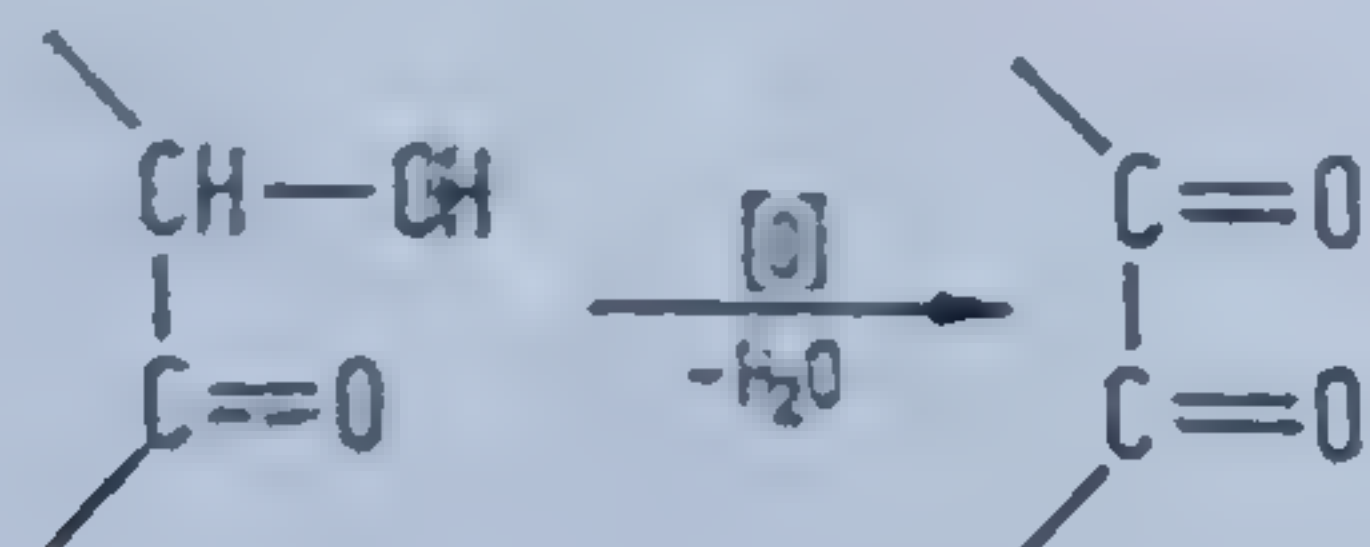


Pe de altă parte, cele două grupe carbonil din moleculă se pot influența reciproc, astfel că la compușii dicarbonilici apar o serie de proprietăți diferite de cele ale alchidelor și cetonelor simple. Această influență reciprocă este determinată de numărul n de atomi de carbon ce separă cele două grupări carbonil (v. formula generală.) Pentru $n = 0$ și 1 influența este majoră, apar proprietăți cu totul noi față de alchide și cetonă: pentru $n = 2, 3, 4$, influența reciprocă este mai mică și dominată de reacții de ciclizare; pentru $n \geq 5$ cele două grupe carbonil nu se influențează practic de loc, acești compuși având proprietățile obișnuite ale compușilor carbonilici. Natura lanțului separator de n -atomi de carbon (catenă saturată, nesaturată sau aromatică) fiind mai puțin importantă, se va adopta n ca singur criteriu de clasificare și tratare. După acest criteriu compușii dicarbonilici se împart în compuși 1,2-dicarbonilici sau α -dicarbonilici ($n = 0$); 1,3-dicarbonilici sau β -dicarbonilici ($n = 1$); 1,4-dicarbonilici sau γ -dicarbonilici ($n = 2$) etc. Singura excepție o formează chinonele, dicetone ciclice nesaturate. *Ortho*-chinonele (α -dicetone) și *para*-chinonele (γ -dicetone) au fost tratate separat (v. *Chinone*), datorită trecerii lor ușoare și reversibile în sisteme aromatice dihidroxi-substituite. Compușii dicarbonilici sînt intermediari valoroși în sintezele organice, unele chiar industriale. Prin protejarea selectivă a uneia din grupările carbonil (de exemplu, acetalizare, tioacetalizare etc.) se pot masca proprietățile specifice ale compușilor dicarbonilici, permițînd simultan reacții la gruparea CO neprotejată (deci regiospecific). Asemănător reacției de protejare, reglarea specificităților se mai poate face utilizînd în locul uneia din cele două grupări $>C=O$, o grupare chimic echivalentă (de exemplu, gem-dihalo-derivați, $>CHal_2$; alchine, $-C\equiv C-$; enamine, $R_2N-C=C-$; enol-eteri, $RO-C=C-$ etc.) care, prin hidroliză, generează gruparea $-H_2C-CO-$.

COMPUȘI 1,2-DICARBONILICI

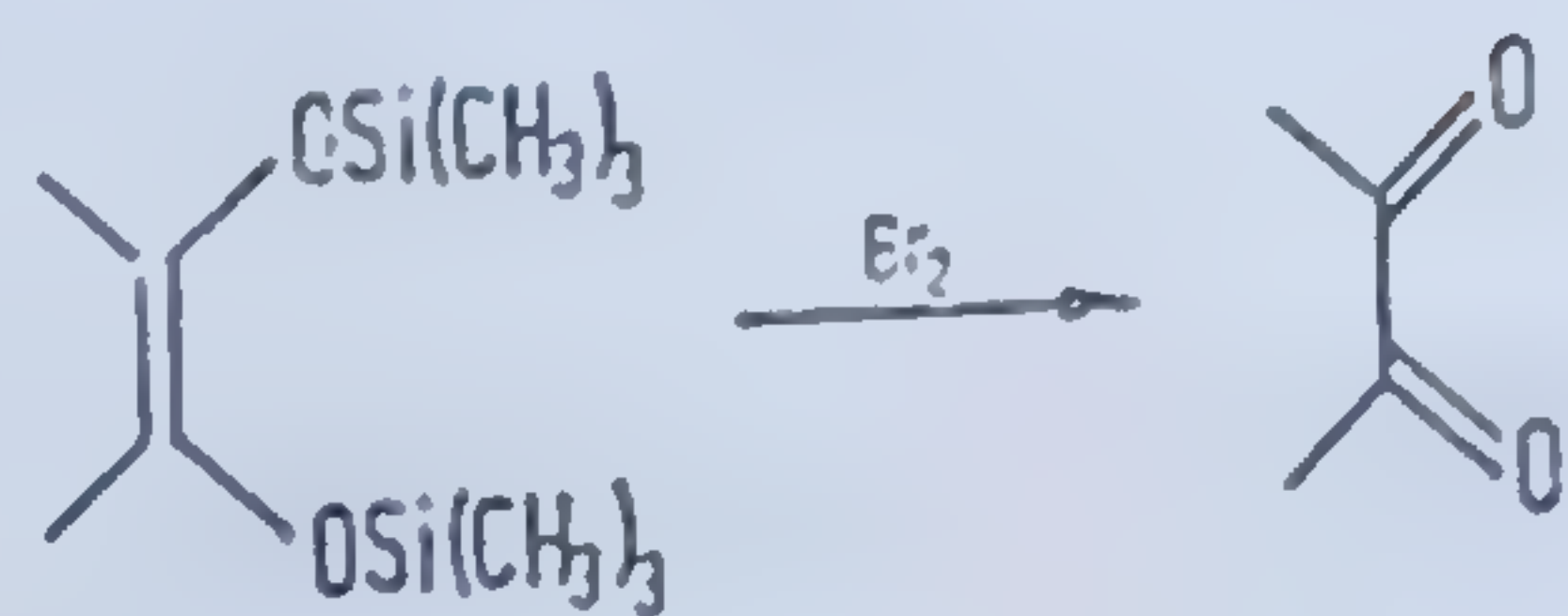
Obținere

— Oxidarea aciloinelor (v. *Aciloina*) poate fi făcută în diferite variante. În seria alifatică se folosește acetatul cupric sau trioxidul de crom, iar benzoinenele sînt oxidate cu soluție Fehling sau acid azotic.

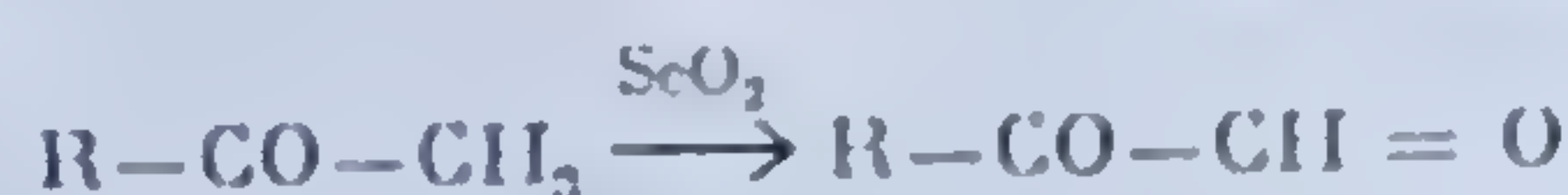


În varianta mai nouă a condensării aciloinice în care rezultă bis-trimetilsilil eterii endiolului, aceștia pot fi oxidați direct la α -dicetone cu brom în solvenți aprotici, nemai-

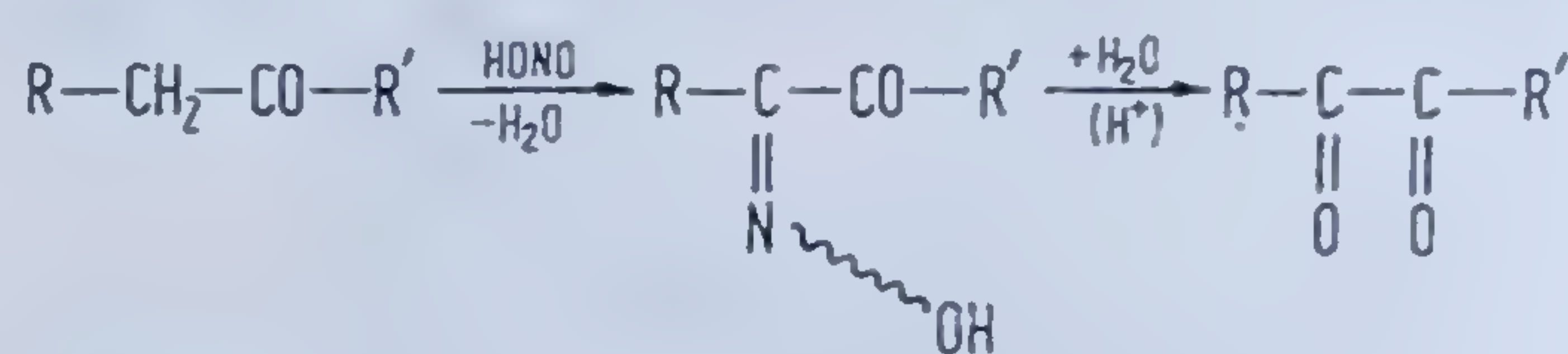
fiind necesară izolarea aciloiniei:



— Oxidarea cetonelor la α -dicetone și a metil-cetonelor la α -ceto-alchide se poate face cu dioxid de seleniu:



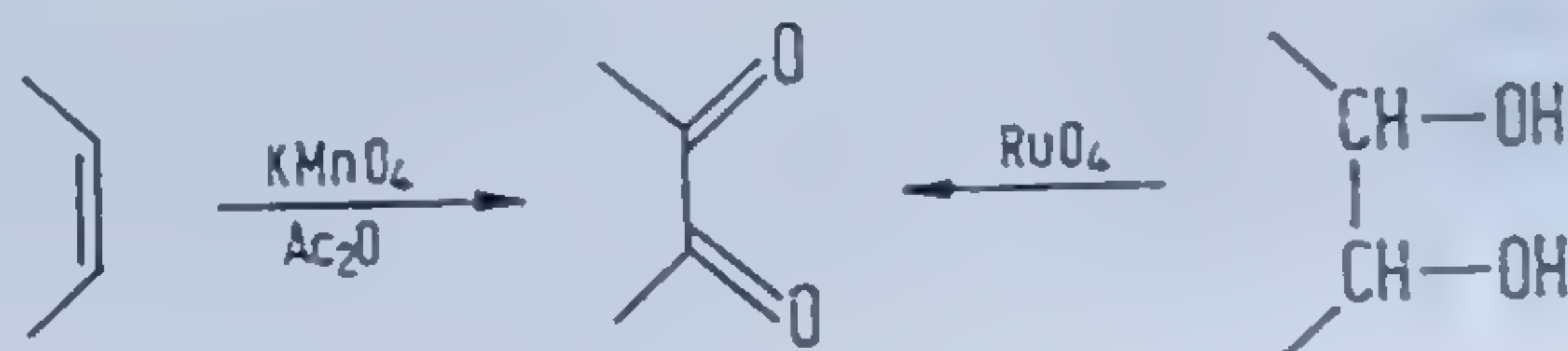
— Izonitrozarea cetonelor urmată de hidroliza oximelor:



este aplicabilă și metil-cetonelor ($R=H$). Se poate realiza fie cu acid azotic (deci cataliză acidă cu HCl), fie cu nitriți de alchil în cataliză bazică.

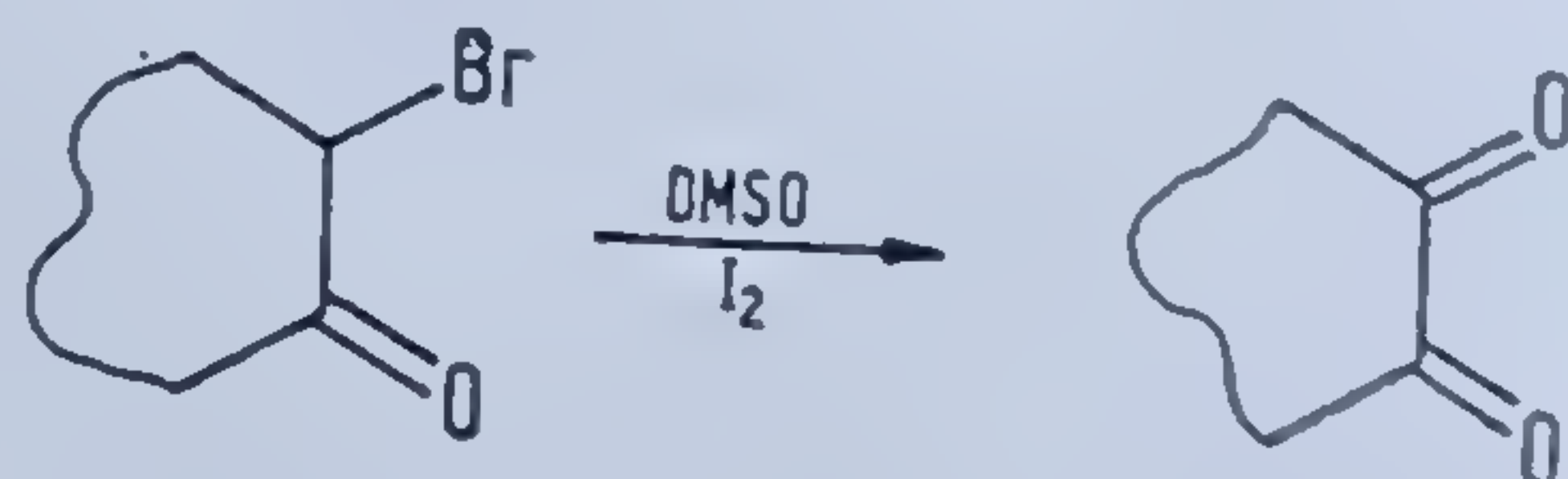
— *Alte metode oxidative:*

a) Alchenele care nu au dublă legătură marginală sau cicloalchenele cu ciclu mai mare de opt atomi pot fi oxidate la α -dicetone cu permanganat de potasiu și anhidridă acetică:

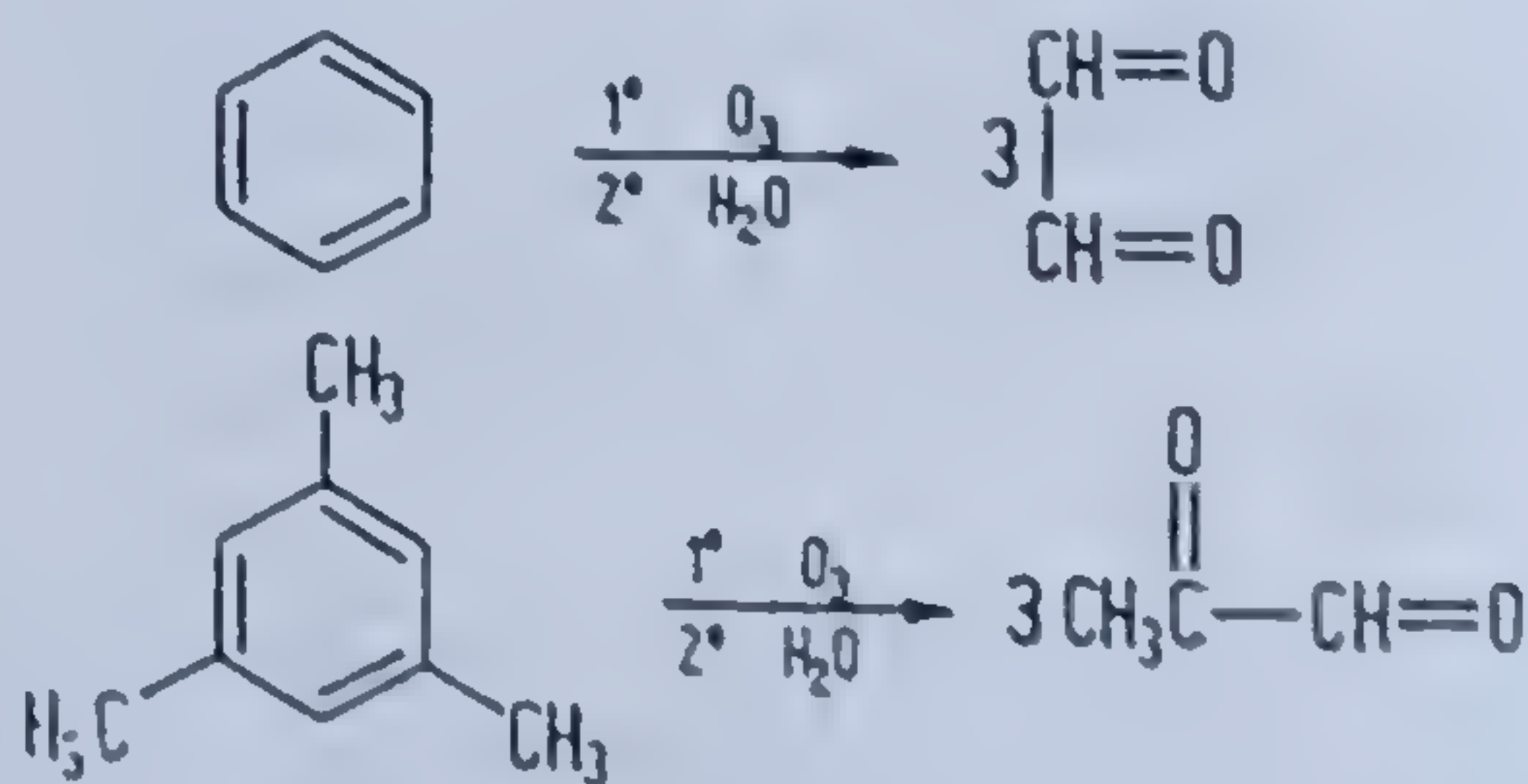


b) Acetilene neterminale și 1,2-dioli disecundari ori primar-sekundari dau dicetone prin oxidare cu RuO_4 .

c) α -Bromocetonele ciclice formează prin oxidare cu dimetilsulfoxid și iod α -dicetone:



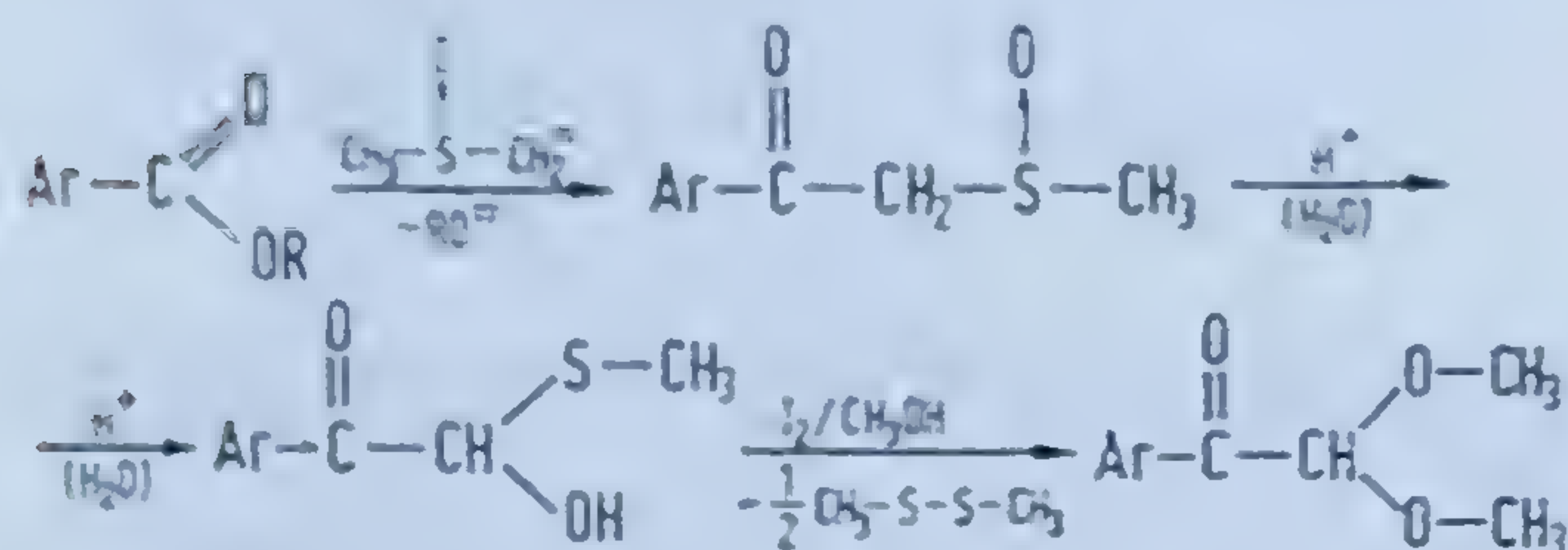
d) Rezultă compuși 1,2-dicarbonilici prin ozonoliza hidrocarburilor aromatice. De exemplu, benzenul formează glioxal, iar mesitilena formează aldehydă piruvică (metilglioxal):



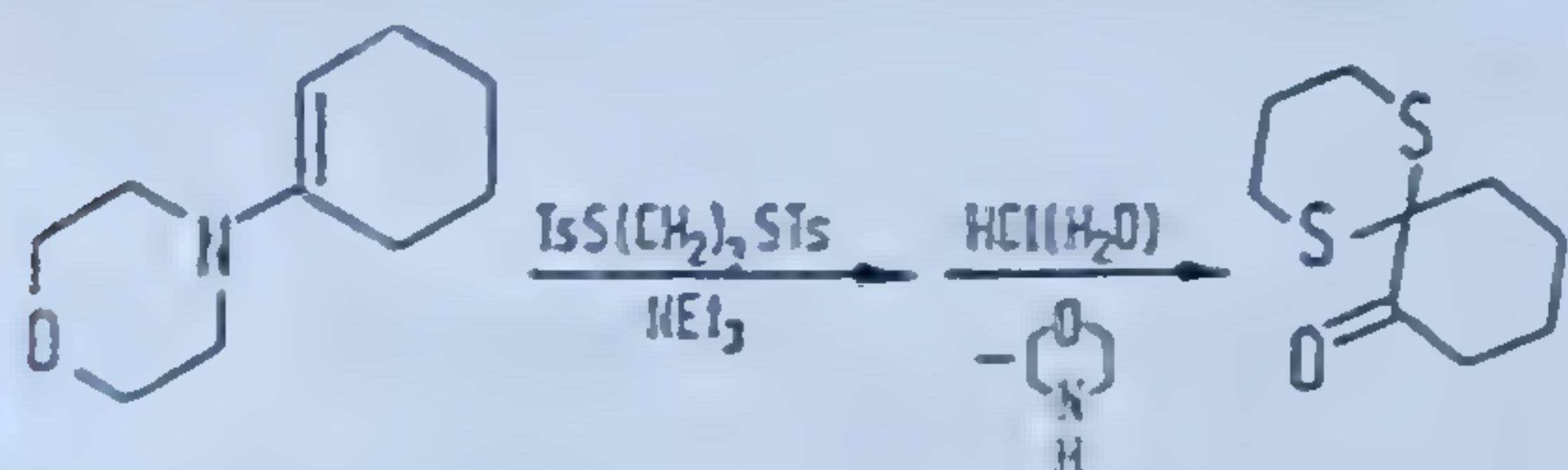
— *Reacții ce duc la compuși α -dicarbonilici parțial protejați*

a) Transpoziția Pummerer a sulfoxizilor obținuți din esteri benzolici condensați cu dimetilsulfoxid în medii puternic

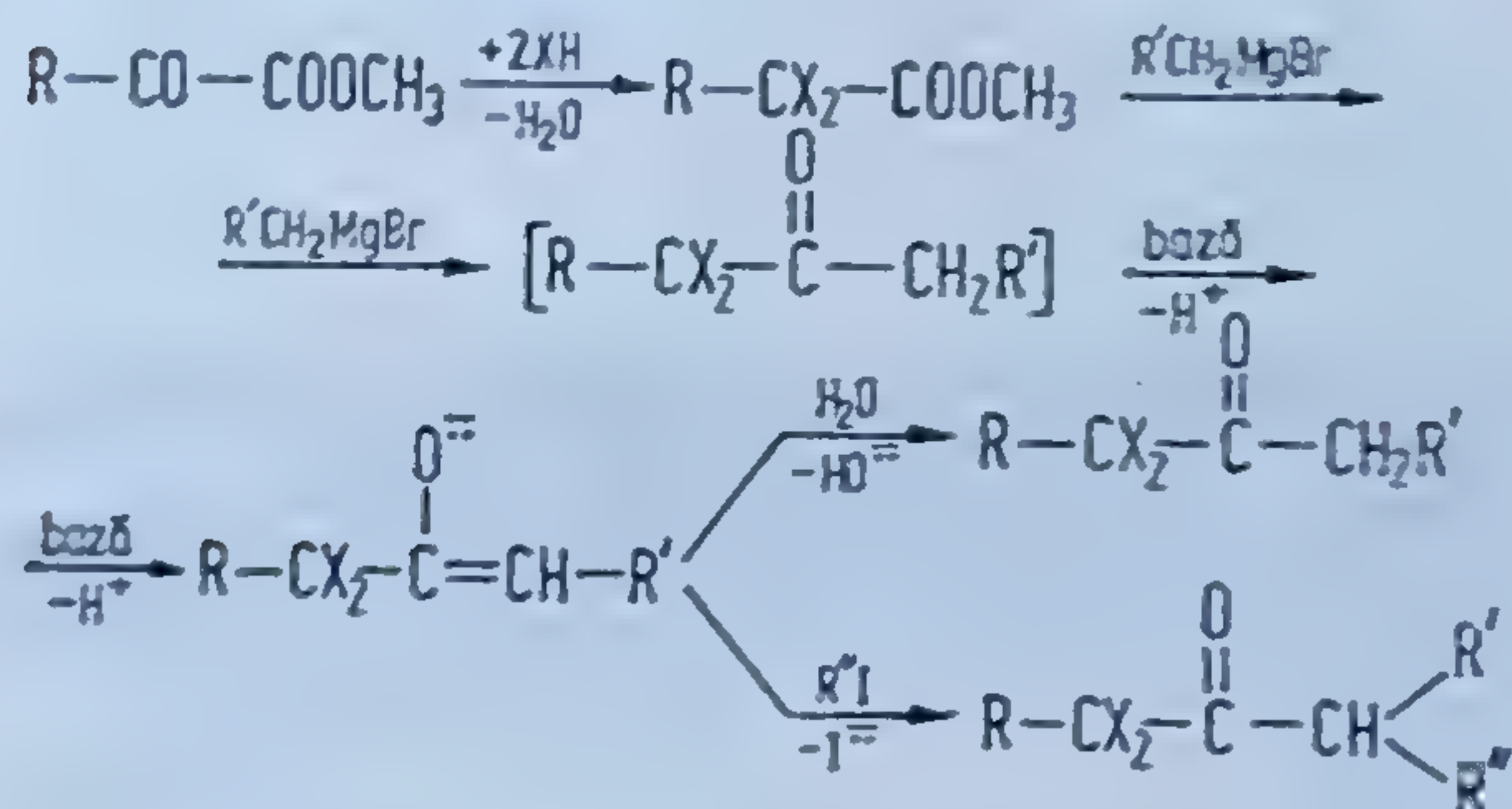
Indice duc la dimetilacetalii arilgloxalilor prin următoarea serie de reacții:



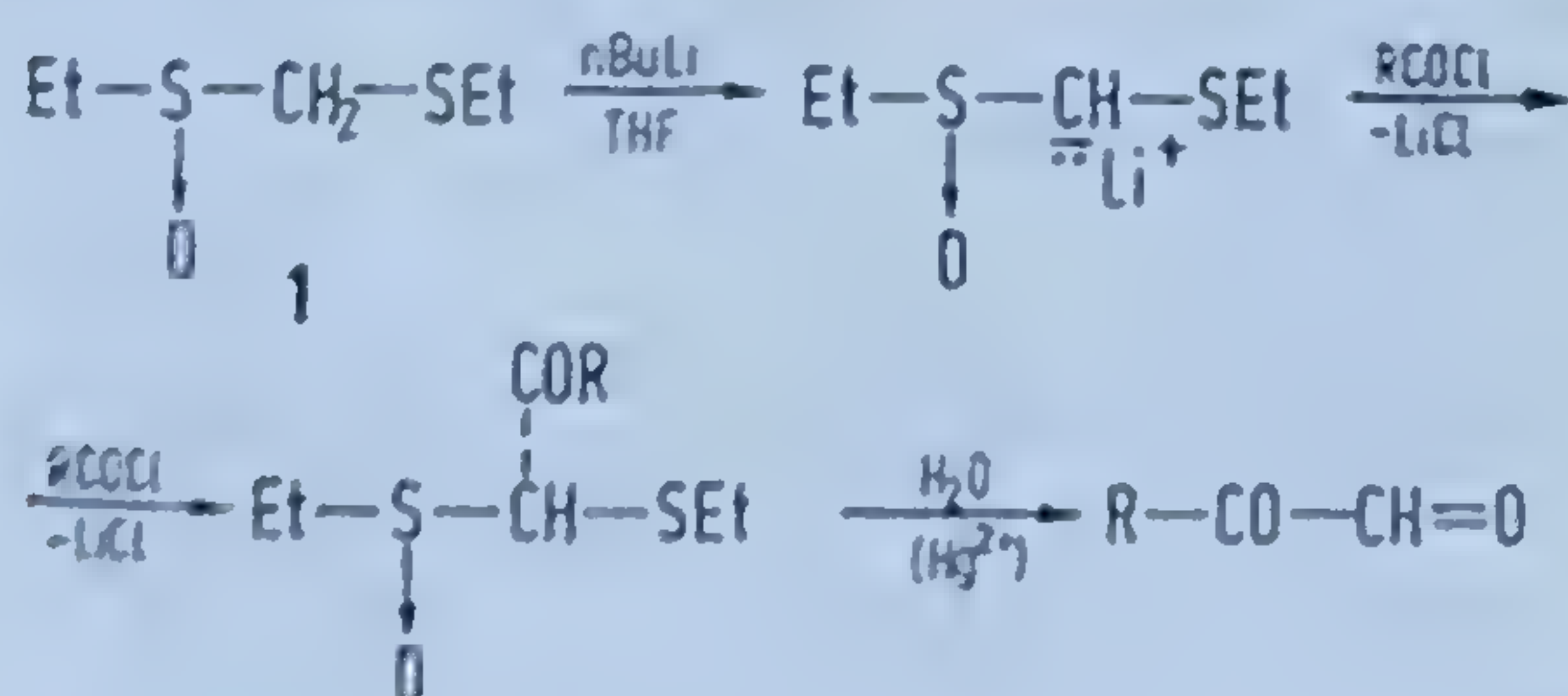
b) Prepararea de 2-acil-2-alkil-1,3-ditiani (α -dicetone mono-ditioacetalizate) se face pornind de la enamine cu o bis-sulfură de tosil în mediu bazic, urmată de hidroliză în mediu acid:



Ditioacetalul se poate transforma oxidativ în compusul carbonilic prin tratare cu N-bromosuccinimidă (v. și *Ditioacetalii*). c) Esterii acizilor α -cetocarboxilici pot reacționa la gruparea esterică cu compuși organomagnezieni primari, după protejarea grupării α -cetone (prin facetalizare $\text{X} = \text{OEt}$; etilenacetalizare $\text{X}_2 = \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$; tioacetalizare $\text{X}_2 = \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}$).¹ Rezultă acetali ai α -dicetoneilor. Ionul enolat intermediar poate fi alchilat suplimentar, ceea ce dă diversitate metodei:



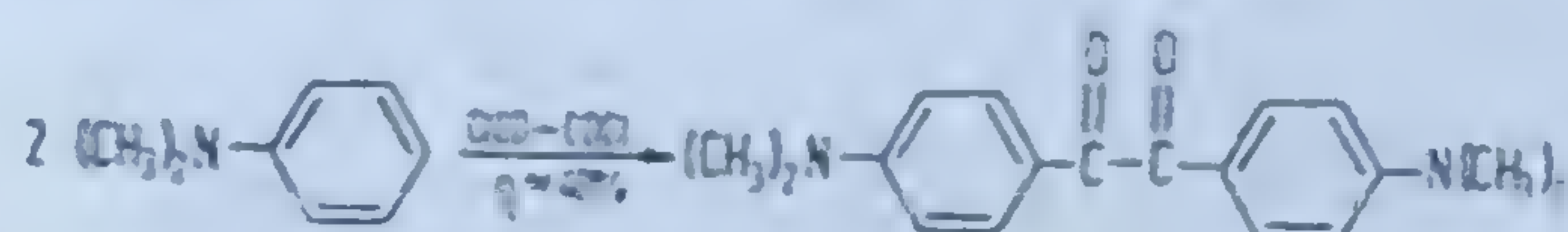
α -Cetoaldehidele se mai pot obține pornind de la monosulfoxidul 1 (echivalentul unui anion formil) prin litieră, acilarea carbanionului și hidroliză:



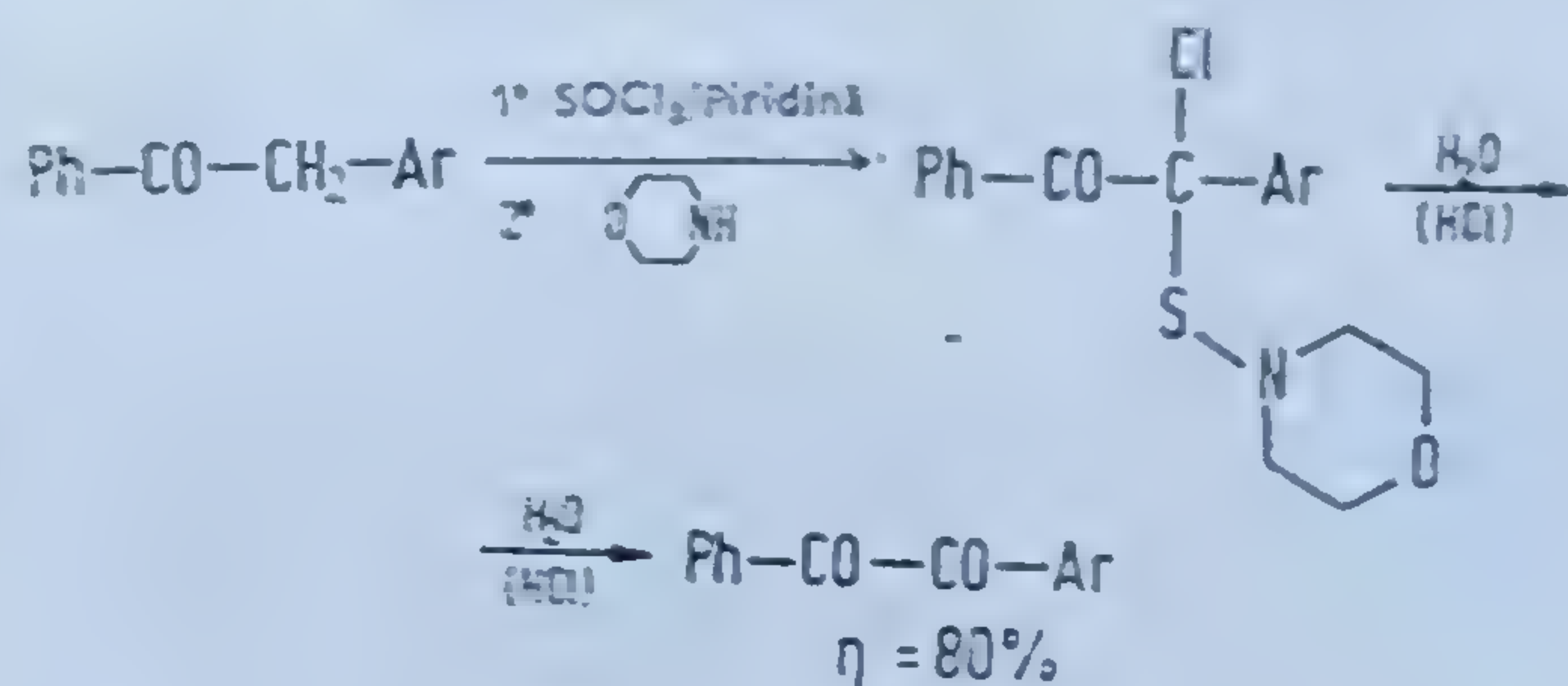
~ Metode particulare

a) α -Dicetonele aromatice (benzilul și derivații lui simetrici) se pot prepara (cu randamente moderate) prin reacția

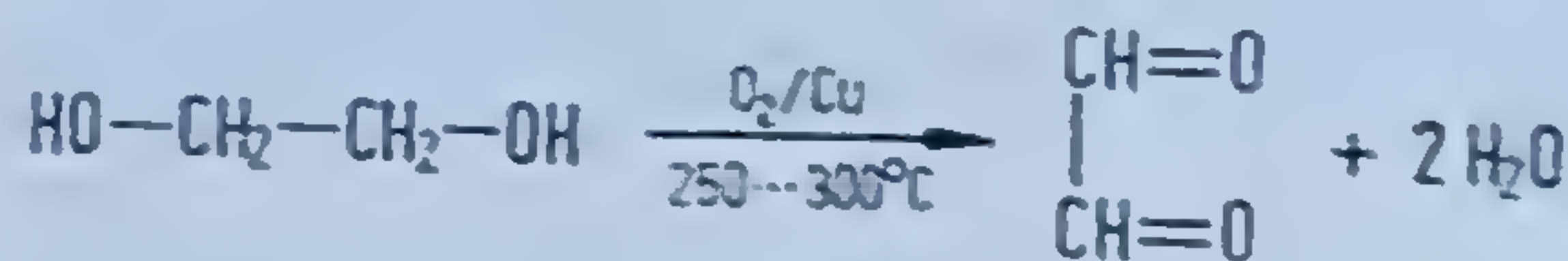
Friedel-Crafts cu clorură de oxalil. De exemplu:



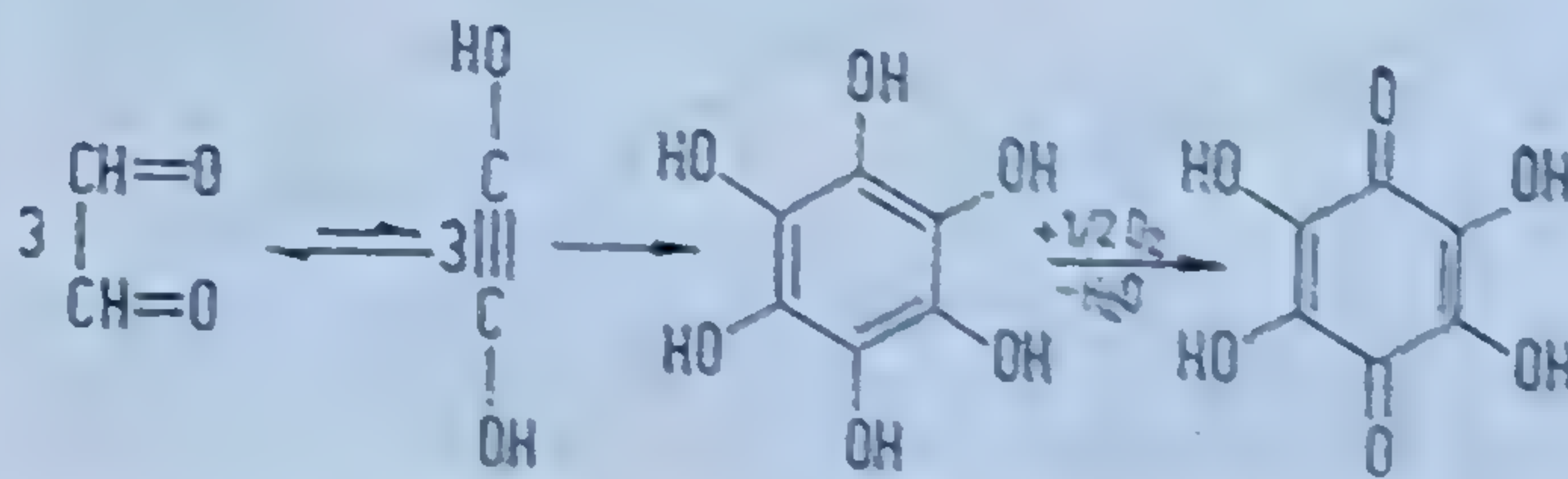
Derivații nesimetrice de benzil se pot obține prin următoarea secvență ce nu implică reacții oxidative:



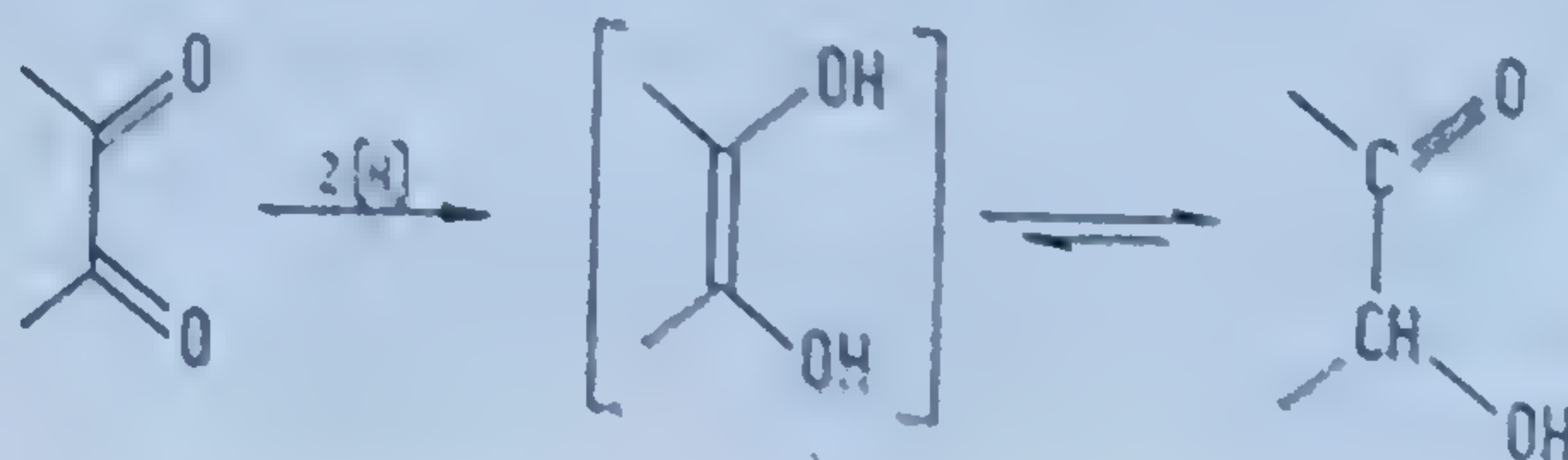
b) Glioxalul, cel mai simplu compus dicarbonilic se poate obține prin oxidarea cu SeO_2 a etanolului ori a paracetaldehidei (2,4,6-trimetil-1,3,5-trioxanului), prin oxidarea cloroacetaldehidei cu dimetilsulfoxid, hidroliza cu acid sulfuric a tetrachloroetanului (care dă sulfatul cristalinizat al glioxalului, stabil și conservabil) sau industrial prin oxidarea cu aer a etilenglicolului:



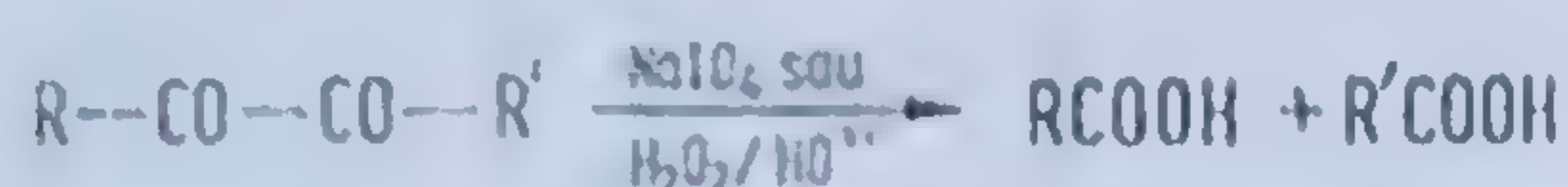
Proprietăți. Prezența cromoforului $-\text{C}=\text{C}-$ face ca toți compușii α -dicarbonilici simpli să fie colorați în galben. 1) Cel mai reactiv reprezentant, glioxalul, tautomer cu dihidroxiacetilena nestabilă, polimerizează la evaporarea soluțiilor sale apoase fie la paraglioxal (liniar, asemănător paraformaldehidei), fie, dacă se tamponează soluția, la hexahidroxibenzen. Acesta din urmă, la aer, se oxidează ușor la tetrahidroxi-p-benzoquinonă:



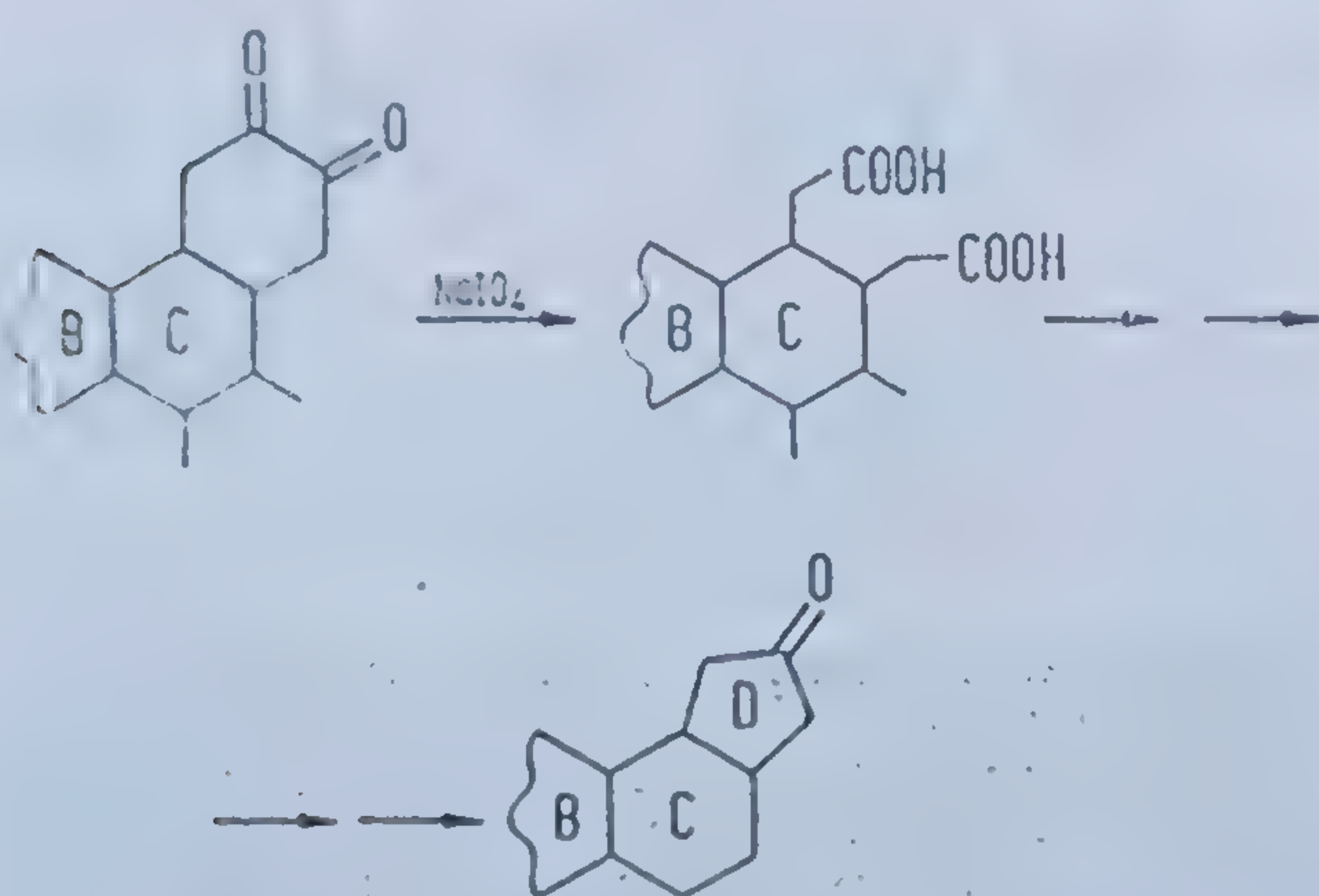
2) Reducerea ducă la acilone. Ea are loc prin adăugarea 1,4 la capetele sistemului nesaturat conjugat:



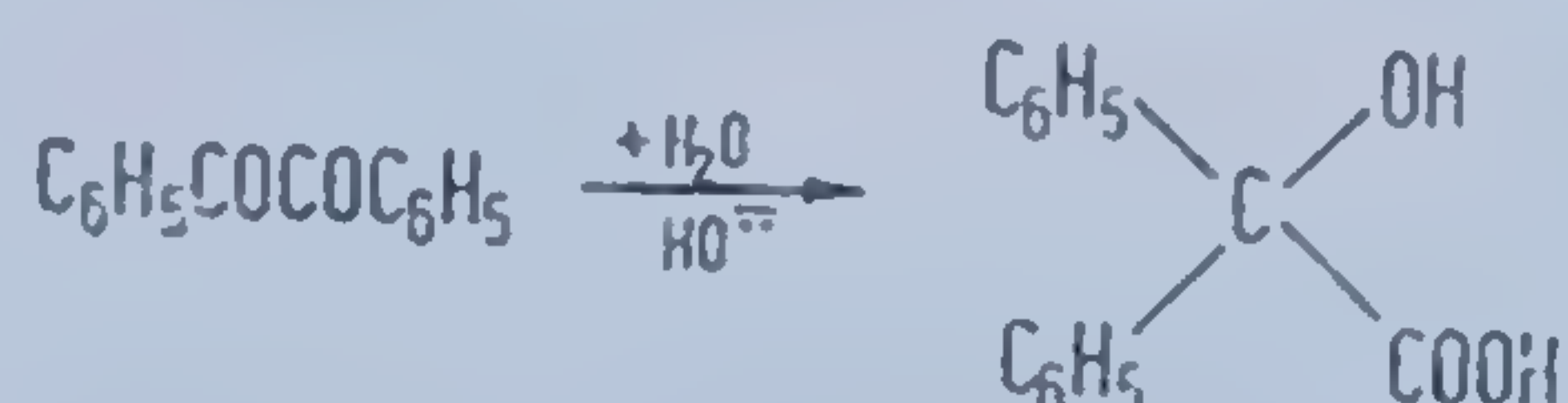
3) Scindarea legăturii C—C între cele două grupe α -di-carbonilice are loc ușor cu periodat sau cu apă oxigenată în mediu alcalin și duce la doi acizi:



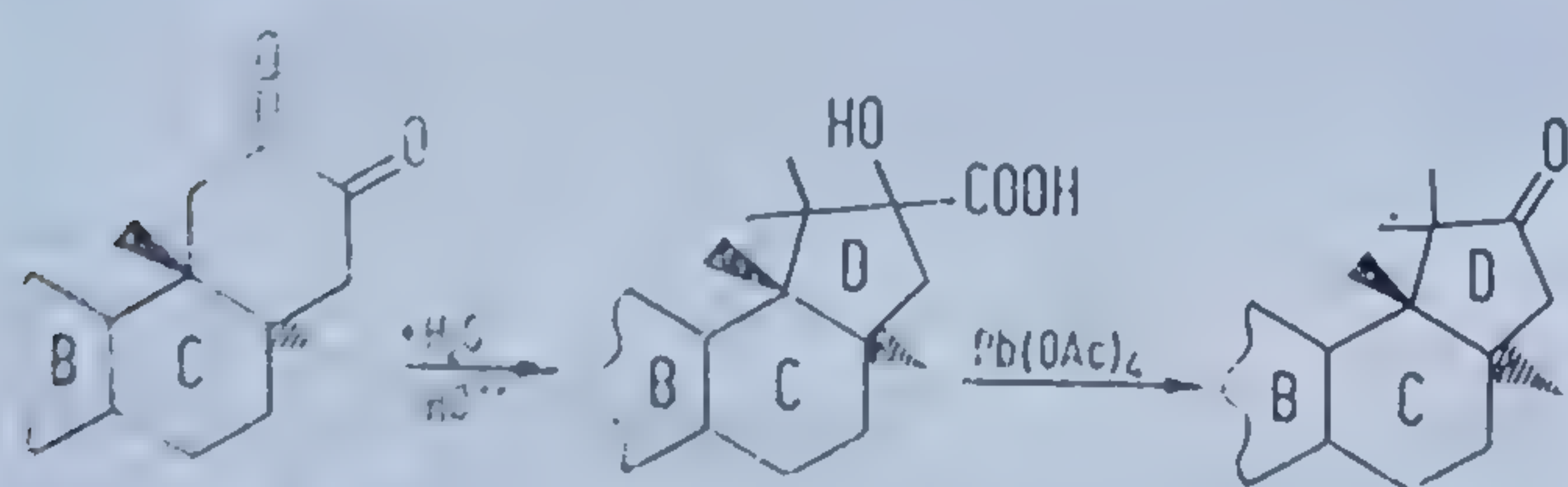
O aplicație importantă o constituie sinteza inelului D-ciclopentanone din sterolde, pornind de la 1,2-ciclohexandione care sînt rupte la acizi 1,6-dicarboxilici. Aceștia se reciclează la ciclopentanone prin diferite metode.



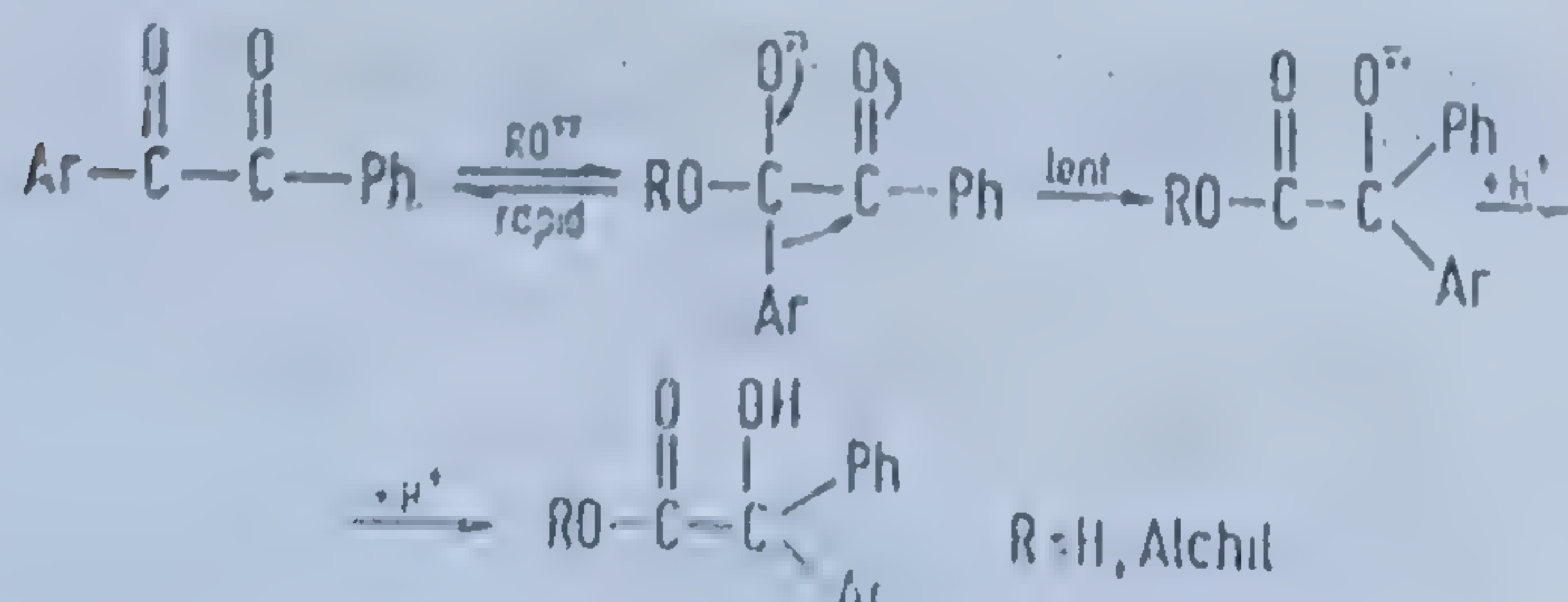
4) *Transpoziția benzilică* este o reacție caracteristică pentru compușii 1,2-dicarbonilici și sintonii echivalenți (de exemplu cetone α -dihalogenate care suferă hidroliză în mediul de reacție). Se obțin cu randamente bune α -hidroxiacizi sau esterii lor, atunci cînd se folosește ca baze alcozidii:



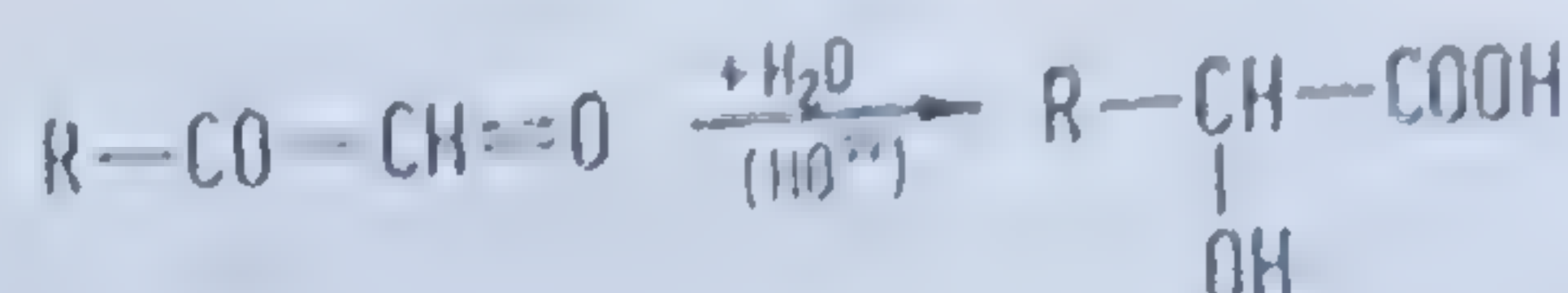
La α -dicetonele ciclice reacția este însoțită de îngustare de ciclu, o reacție de asemenea utilizată la sinteza inelului D al steroidelor:



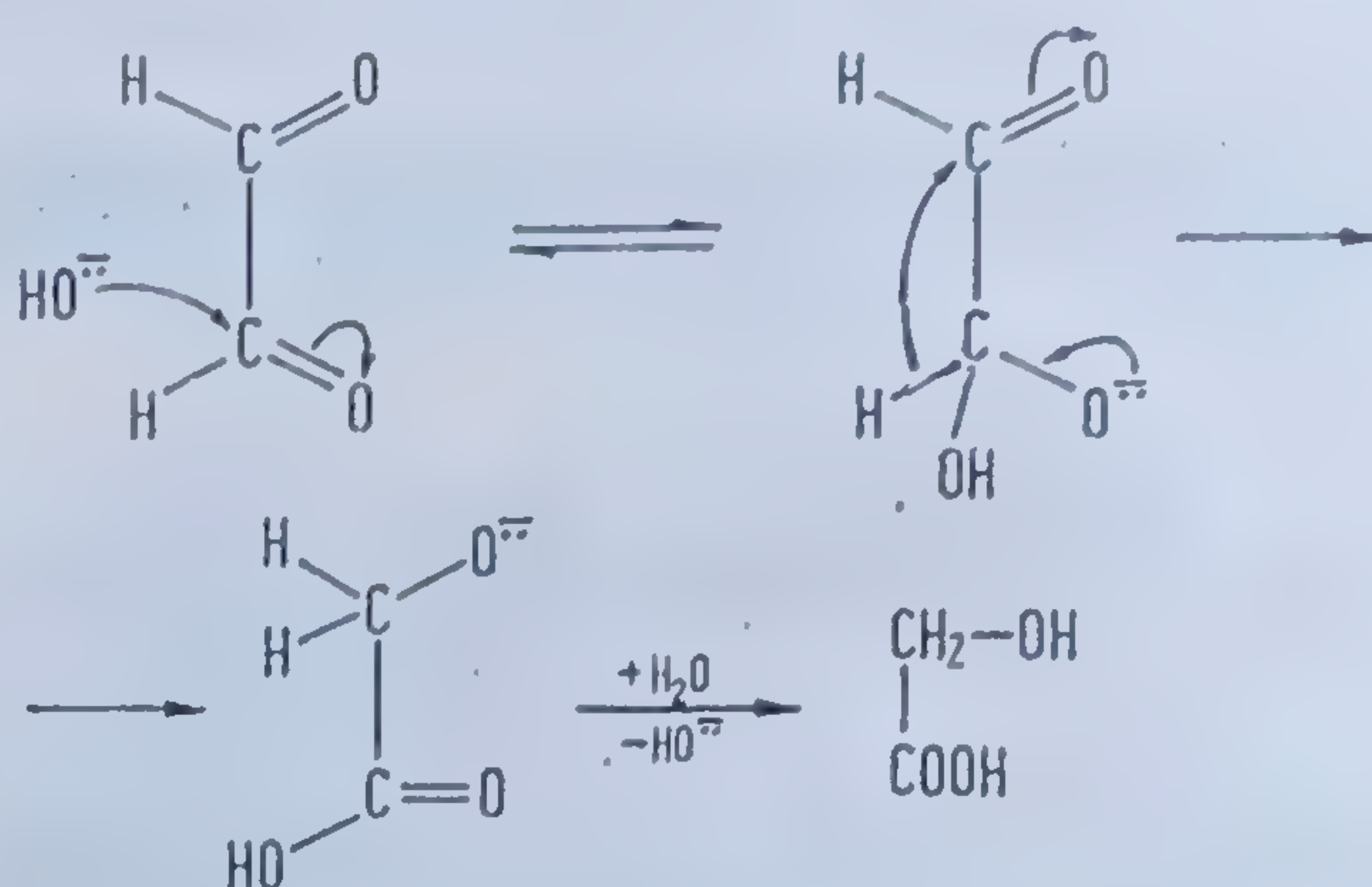
Mecanismul transpoziției benzilice (v. și Benzil) constă în adăugarea nucleofilului (HO^- sau EtO^-) la una din grupările carbonil urmata de migrare și de protonarea oxigenului alcozidic:



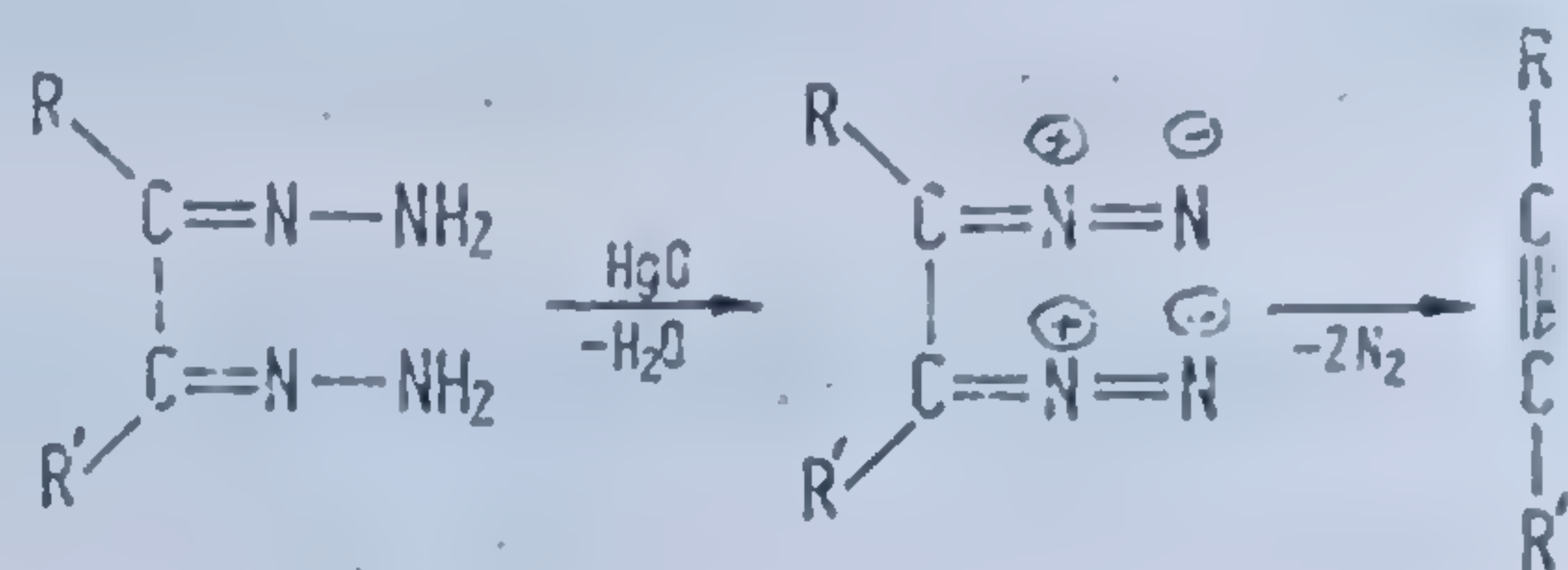
5) α -Ceto-aldehidele formează α -hidroxiacizi la tratare cu baze, printr-o reacție Cannizzaro intramoleculară. De exemplu, plecînd de la aldehida piruvică ($R=CH_3$) se obține acid lactic:



Această reacție poate fi privită și ca o transpoziție benzilică, de exemplu pentru glioxal ($R=H$), care duce la acidul glicolic:

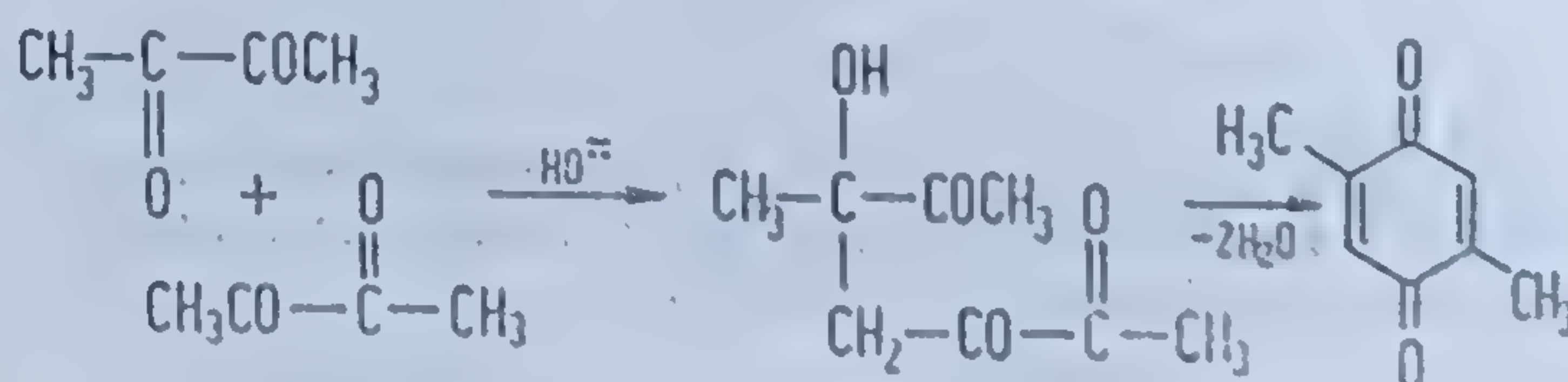


6) 1,2-Dicetonele sînt precursori ai acetilenei ciclice și aciclice prin intermediul bis-hidrazonelor ce pot fi oxidate cu oxid mercuric sau tetraacetat de plumb, eliminînd azot:

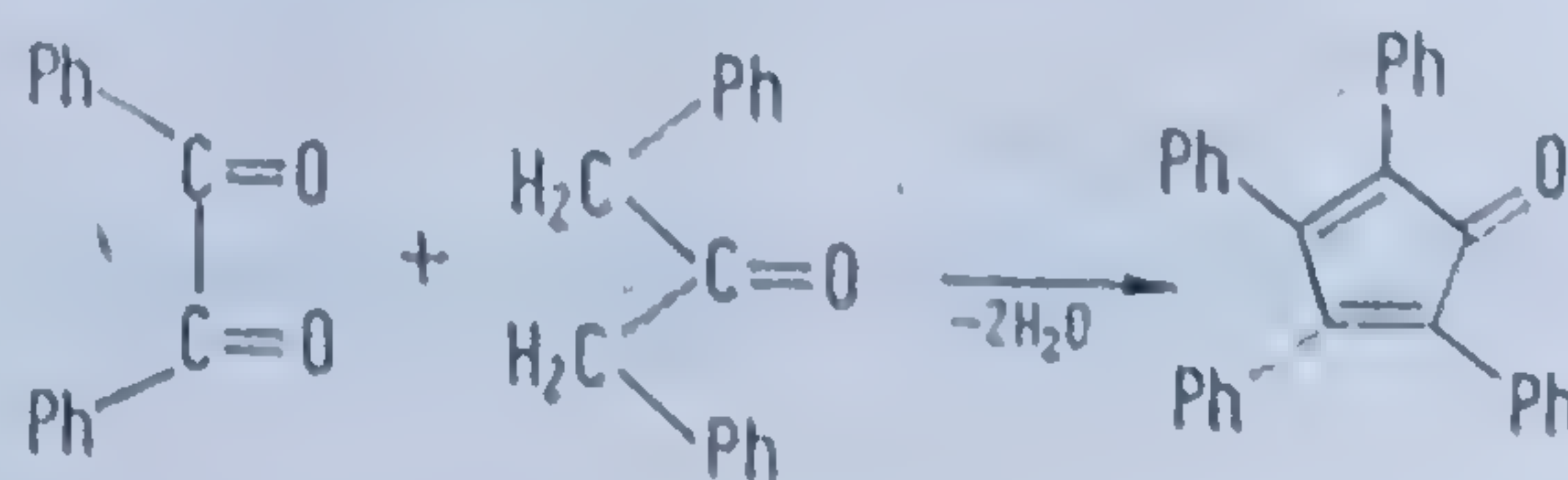


7) *Sinteze de compuși carbo- și heterociclici.* Grupele carbonil din compușii α -dicarbonilici participă la numeroase reacții de condensare cu grupări metilenice sau amino.

a) 1,2-Dicetonele cu grupări metilenice se auto-condensează în mediu alcalin formînd produși ciclici. De exemplu, diacetilul (2,3-butanedione) formează xilochinona:

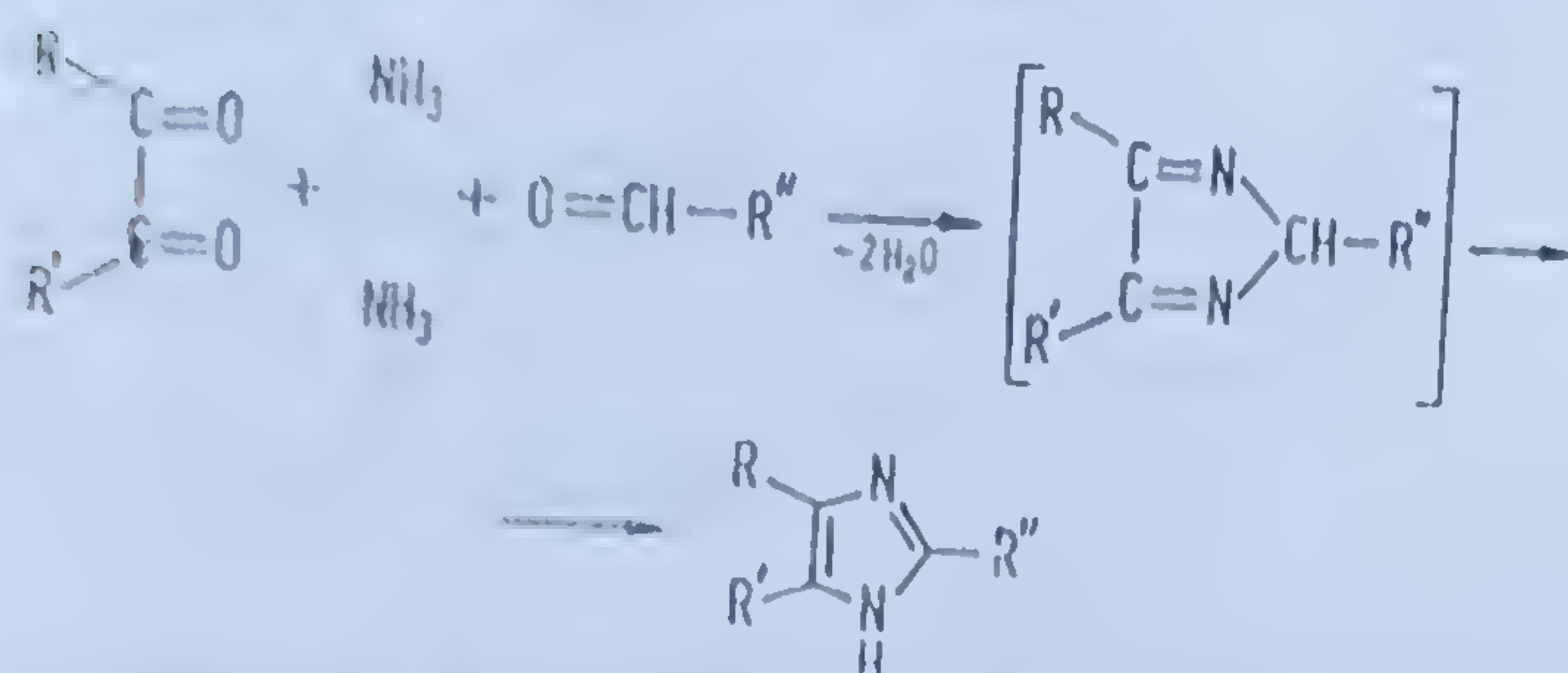


b) Sinteze de ciclopentadienone:

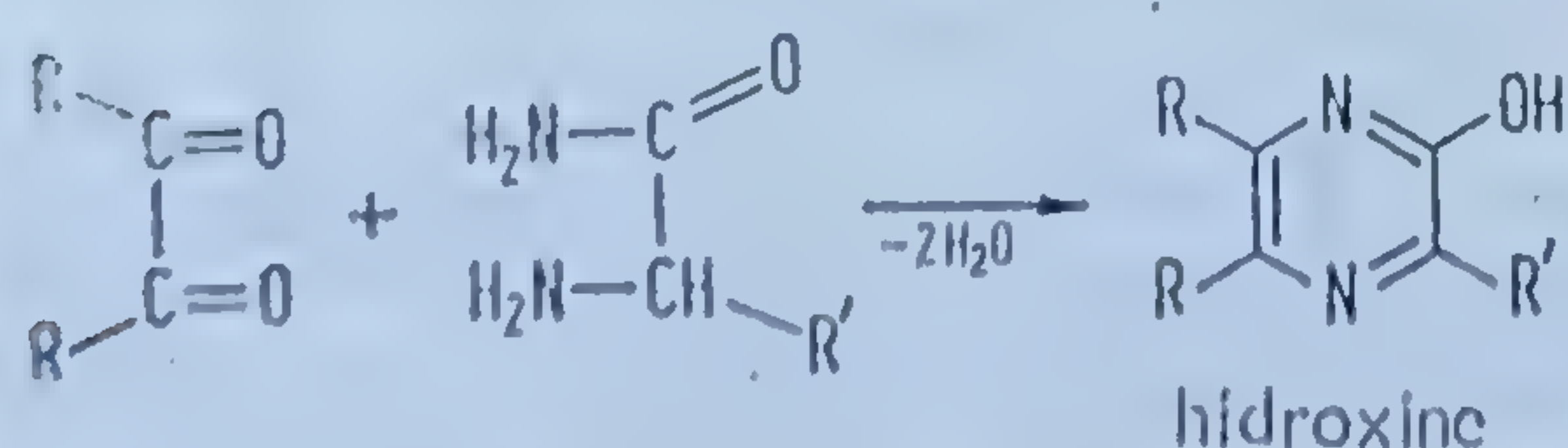
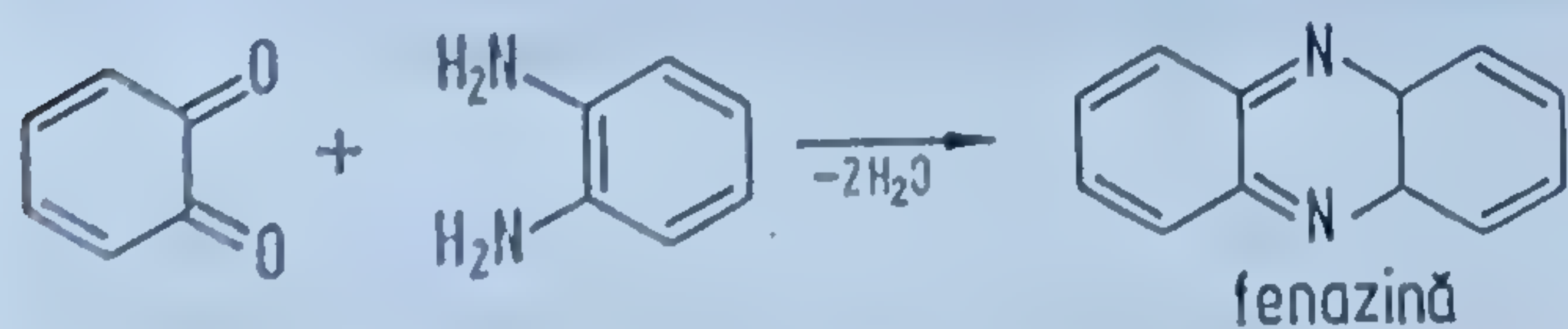
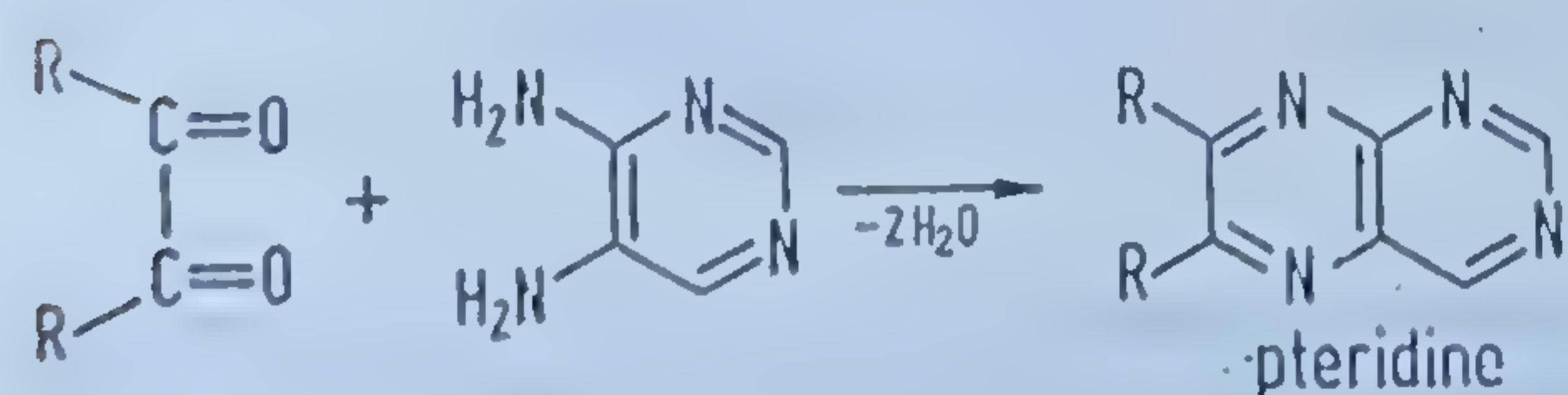
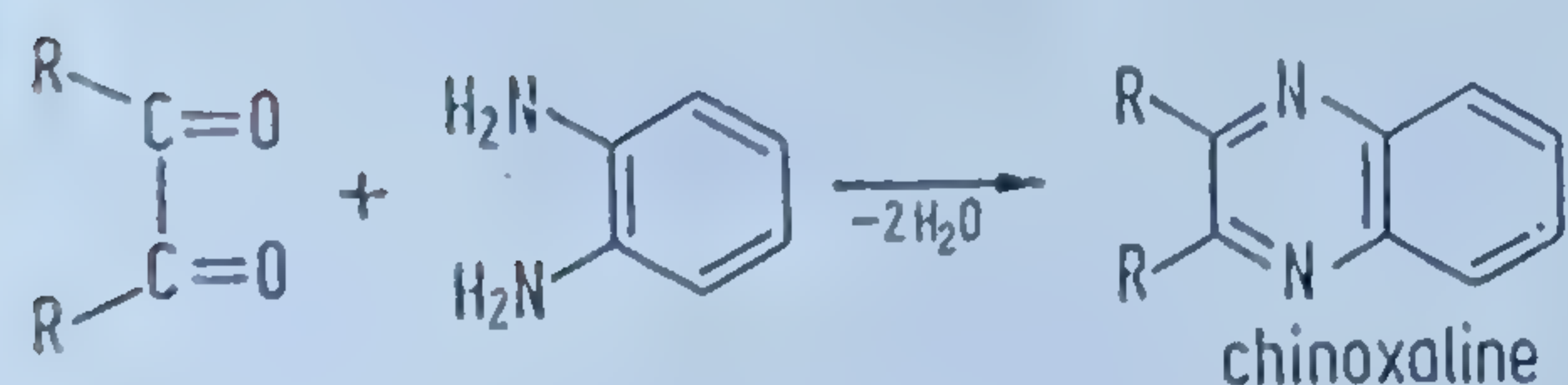
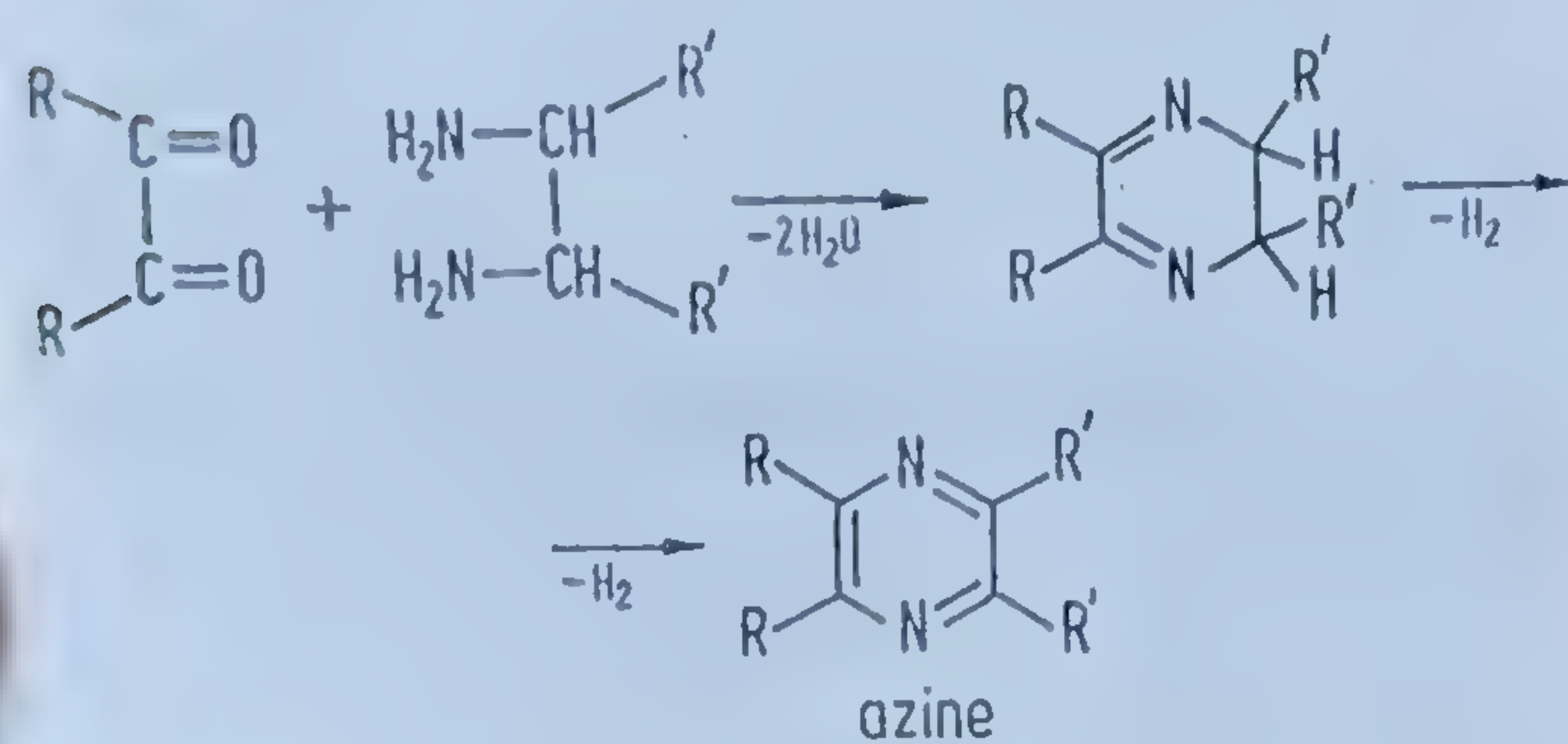


c) Condensarea cu amoniac în prezența aldehidelor este o sinteză importantă de imidazoli; pe această cale a putut fi obținut și compusul de bază (pornind de la glioxal, form-

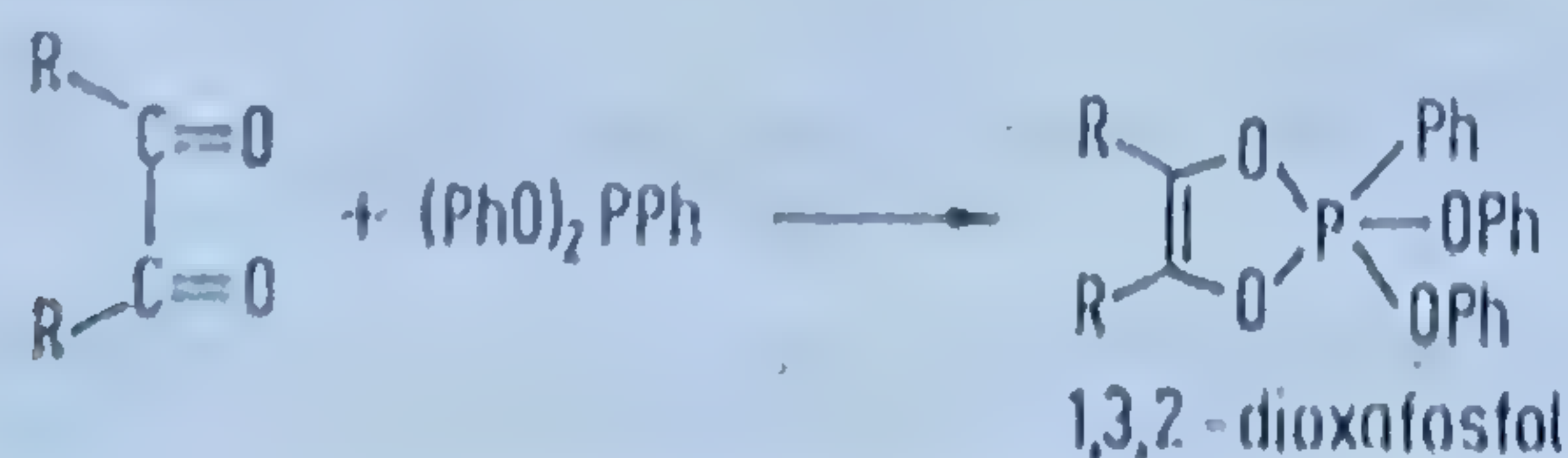
aldehidă și amoniac) ($R = R' = R'' = H$):



d) Sintezele de pirazine se bazează pe condensarea unui compus α -dicarbonilic cu o 1,2-diamină aromatică (sinteze de chinoxaline, pteridine, fenazine) sau alifatică. Rezultă o dihidropirazină care se aromatizează (cel mai bine catalitic, cu cromit de cupru, la $300^\circ C$); dacă în loc de diamină se folosește o β -amino-amidă rezultă o hidroxilazină. Această reacție este des utilizată și se pretează la multe variații, de exemplu:



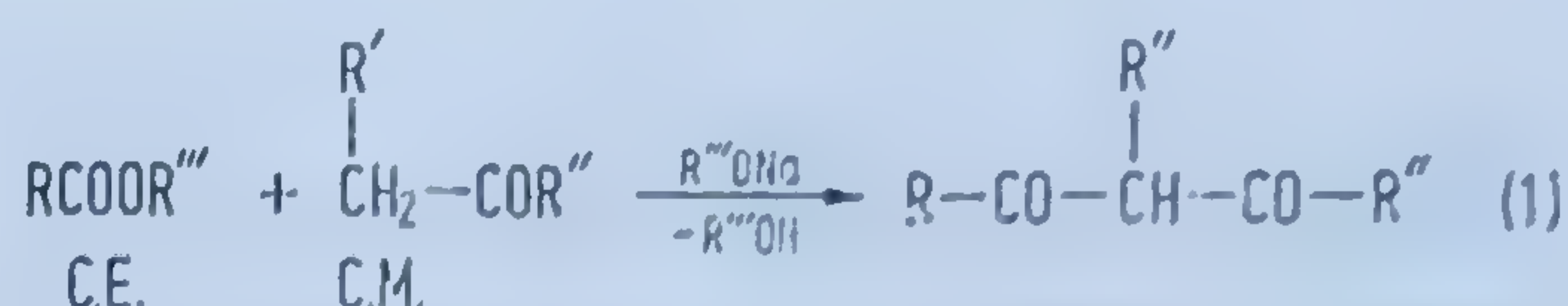
e) Sinteza unor alți heteroceli, de exemplu cu fosfor:



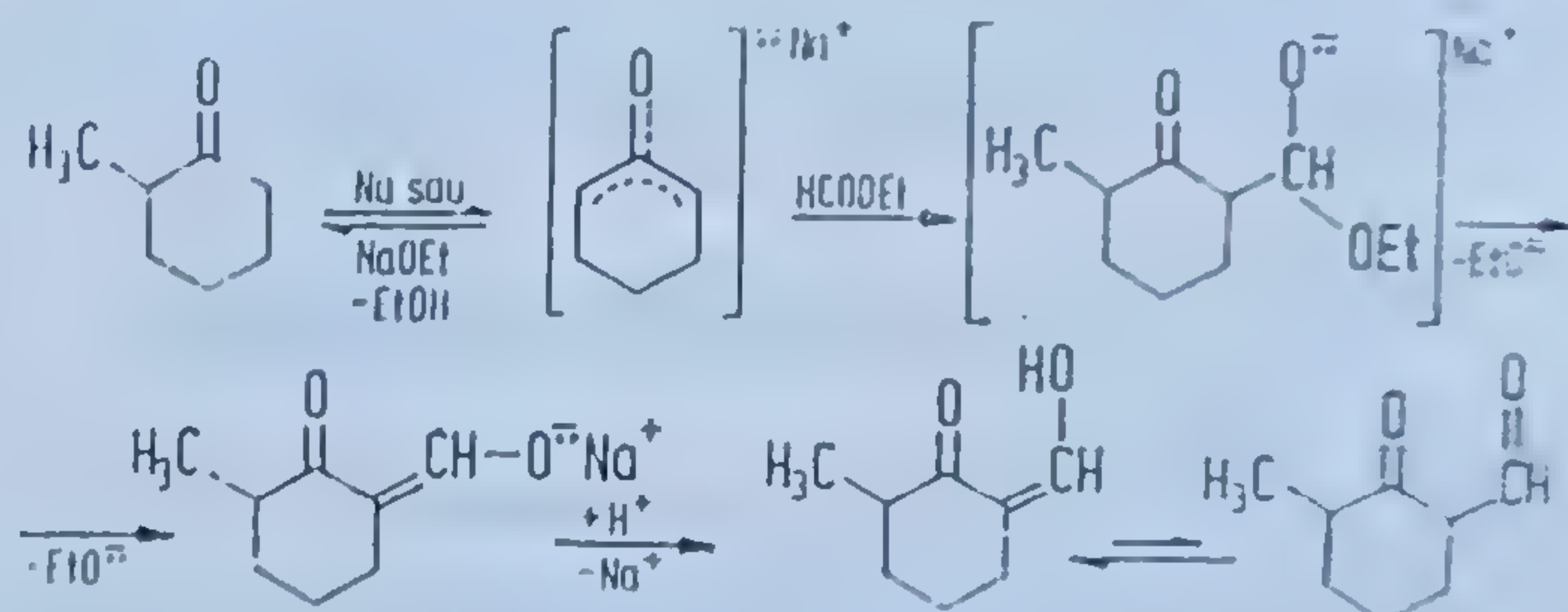
COMPUȘI 1,3-DICARBONILICI

Obținere

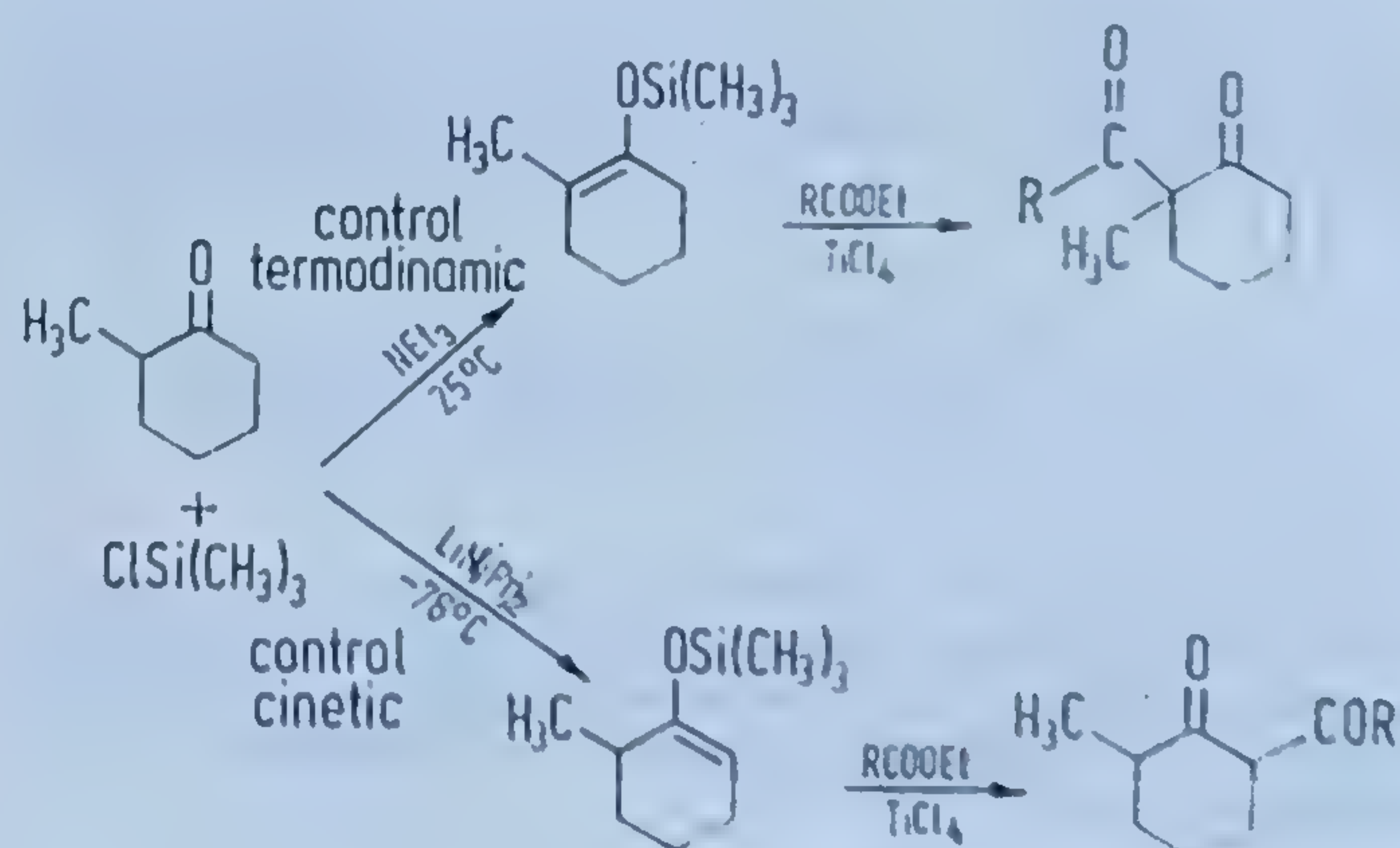
-- Condensări Claisen. Constituie metoda generală de preparare a acestor compuși și constă în condensarea unui ester (componentă esterică, CE) cu o metil(en)cetonă (componentă metilenică, CM) în prezența bazelor tari, de exemplu alcoolizi (al alcoolului din ester), amidură de sodiu, hidrură de sodiu sau chiar sodiu metalic (v. Cetoesteri, Condensare, reacții de ~)



Faptul că se pot obține β -dicetone utilizând esteri ce pot funcționa și drept componentă metilenică (de exemplu, esteri acetici) se datorează acidității mai mari a grupărilor metil(en)cetonice. Acestea sînt deprotonate și atacă nucleofil componenta esterică (sint acilate). Acilarea are loc ușor la o grupare α -CH₃ sau α -CH₂, dar greu la grupări CH, ceea ce face ca în majoritatea cazurilor reacția să decurgă regiospecific:

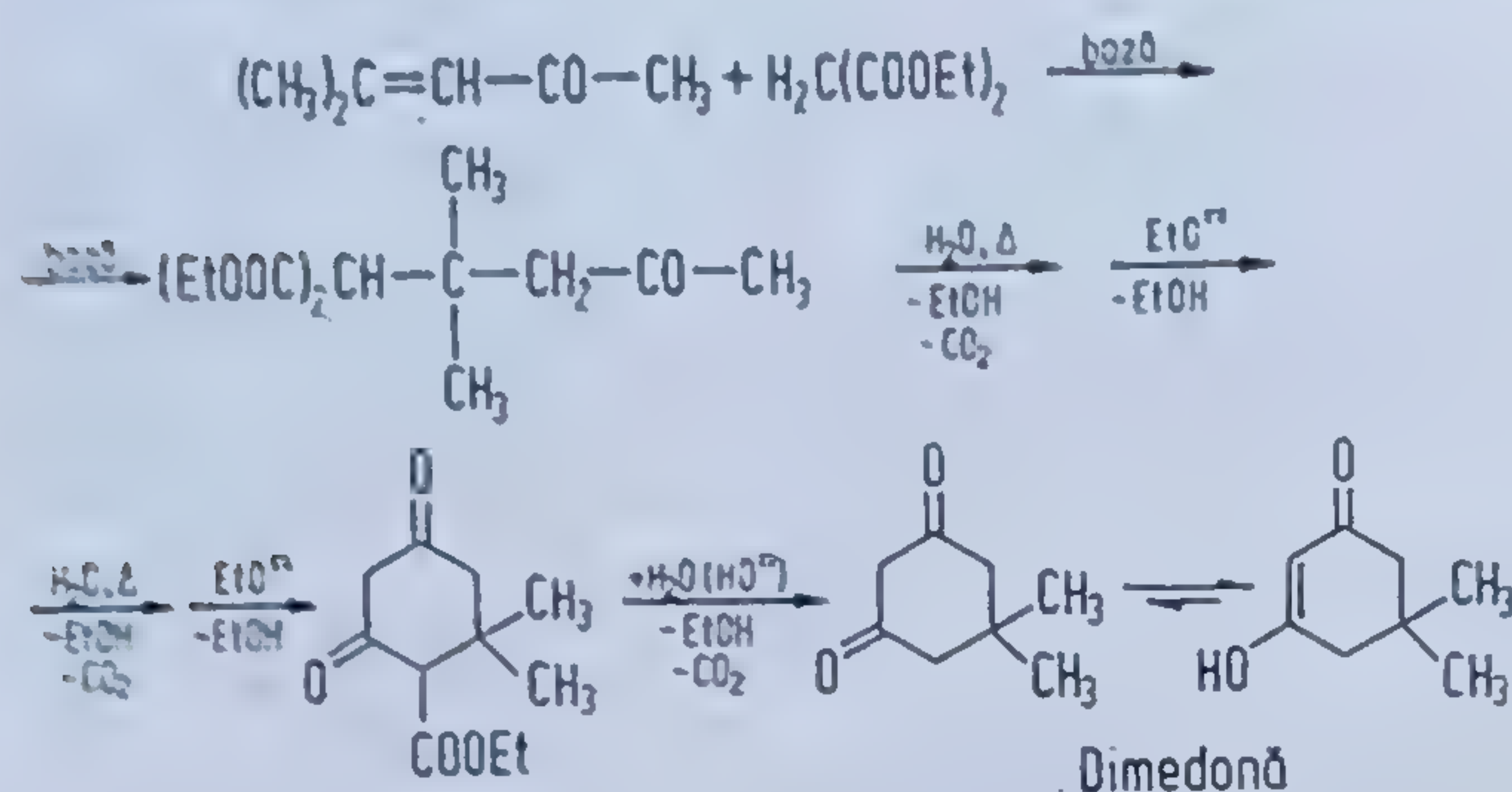


Echilibrele, ca și la condensările de esteri, se deplasează datorită formării anionilor β -dicetonelor. Prin blocarea echilibrului ceto-enolic (izolarea enol-eterilor ca trimetilsilil derivați) acilarea poate fi dirijată fie în control cinetic, fie în control termodinamic:

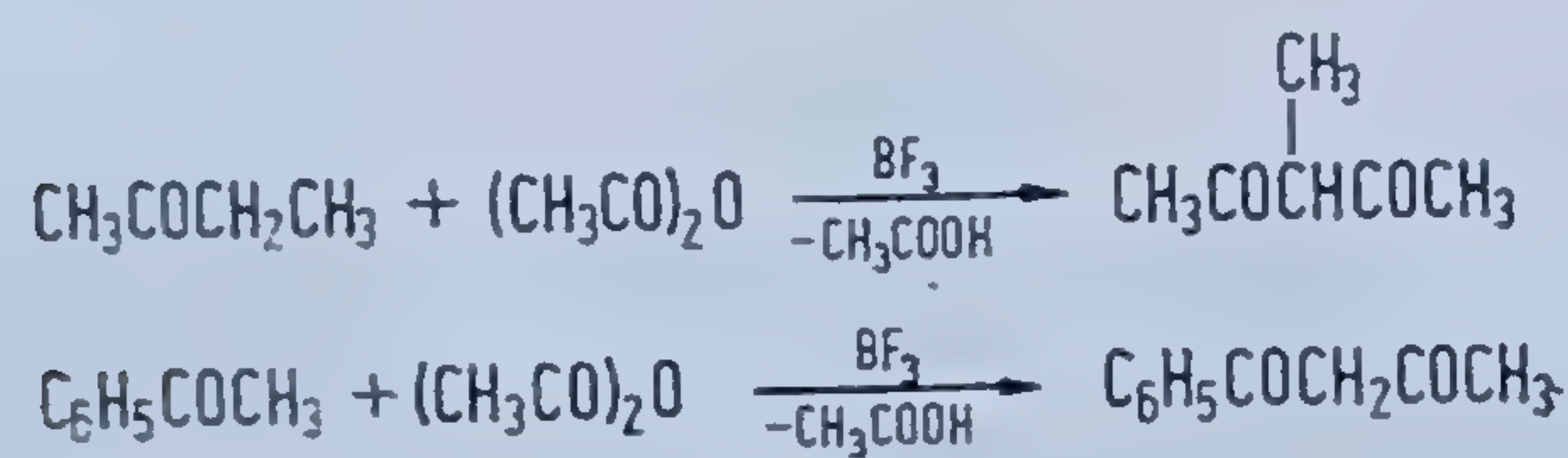


După cum se reflectă din ecuația (1), folosind esteri formici ($R=H$) se obțin β -cetoaldehide. Dacă se condensează un formiat de alchil cu o acetaldehidă ($R=R'=R''=H$) se obține compusul de bază, dialdehida malonică neizolabilă. În varianta intramoleculară, înrudită cu reacția Dieckmann, și anume ciclizarea 4-, 5-, 6- sau 7-cetoesterilor, rezultă respectiv, ciclohexan-1,3-dione, ciclohexan-1,3-dione, 2-acilciclohexan-1,3-dione, ciclohexan-1,3-dione, 2-acilciclohexan-1,3-dione și 2-acilciclohexan-1,3-dione. În exemplul care urmează dimedona (5,5-dimetil-2,4-dihidroresorcinolul) se obține prin ciclizarea unui 5-cetoester ușor accesibil prin adăugarea

Michael a esterului malonic la o cetonă α,β -nesaturată (oxidul de mesilil):

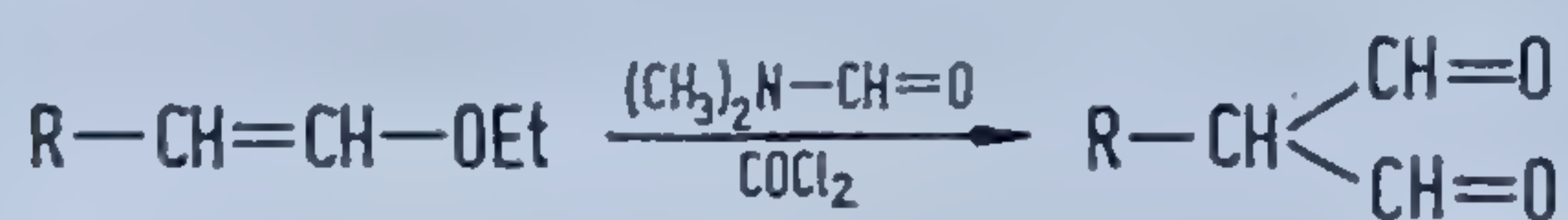


— Varianta acidă a condensărilor Claisen este și ea utilă, deoarece uneori selectivitatea poate fi inversată față de varianta bazică. Reacția constă în condensarea în prezența acizilor Lewis (cel mai bine BF_3) a cetonelor cu anhidridă acetică:

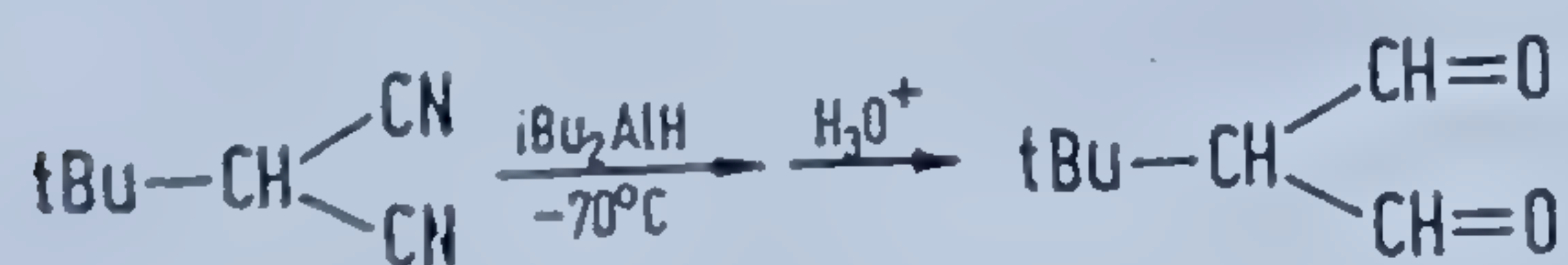


— Metode particulare

- a) 1,3-Ciclohexandiona se obține prin hidrogenarea resorcinolului în soluție apoasă alcalină.
b) Dialdehida malonică și derivații ei mai pot fi generați prin formilarea Vilsmeier a enol-eterilor:

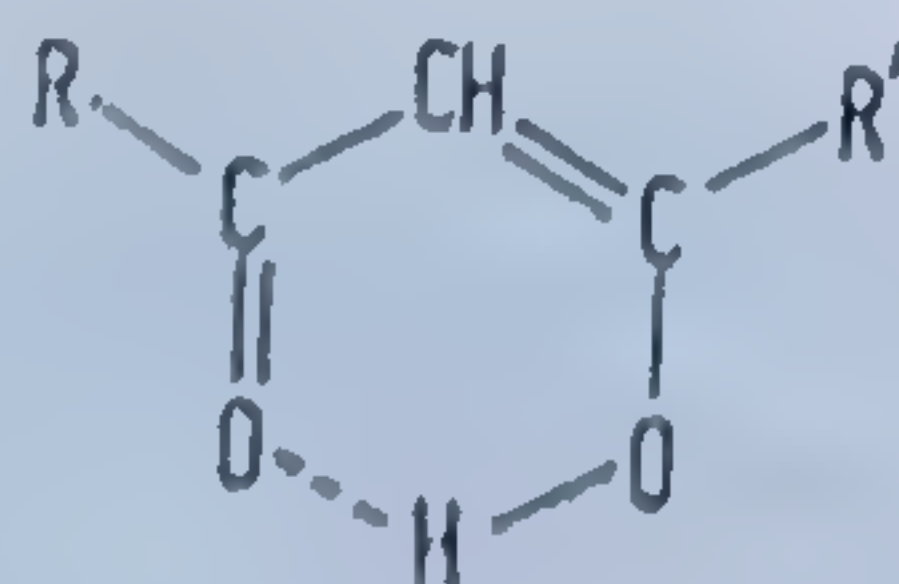


sau prin reducerea malonodinitrililor cu un agent reducător selectiv—hidrura de diizobutil aluminiu^{*} (DiBAL—H):



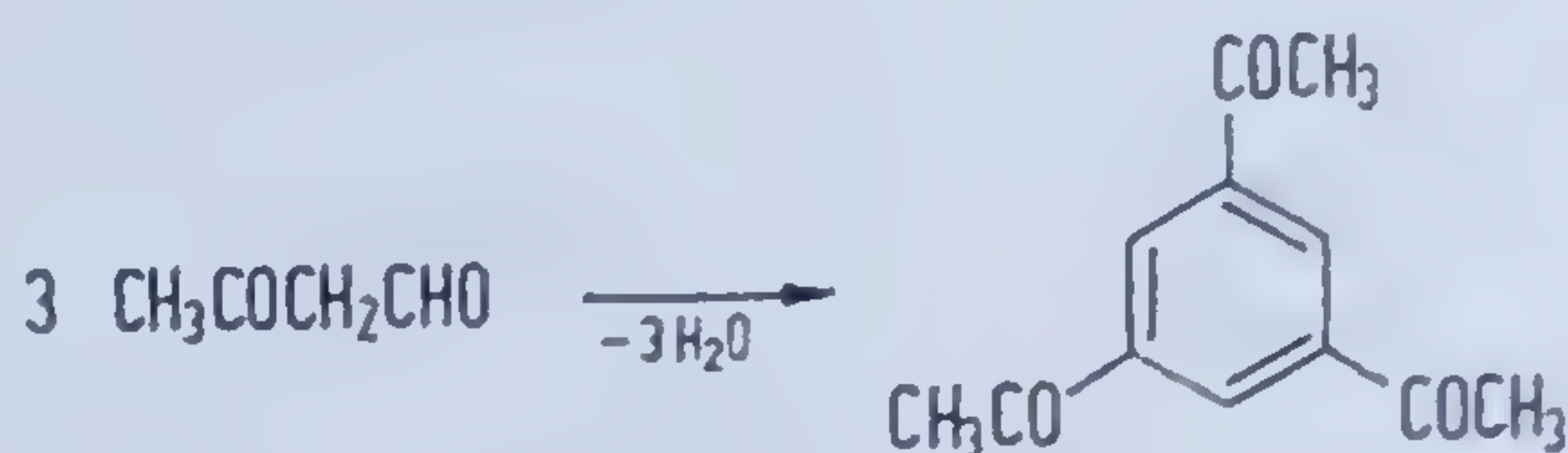
Proprietăți

1) Forma enolică la compușii β -dicarbonilici este adesea preponderentă, putând ajunge până la 100% în fază gazoasă la malondialdehide. Ca și la esterii β -cetonici, volatilitatea relativ mare se datorează legăturii de hidrogen chelatrice intramoleculare:



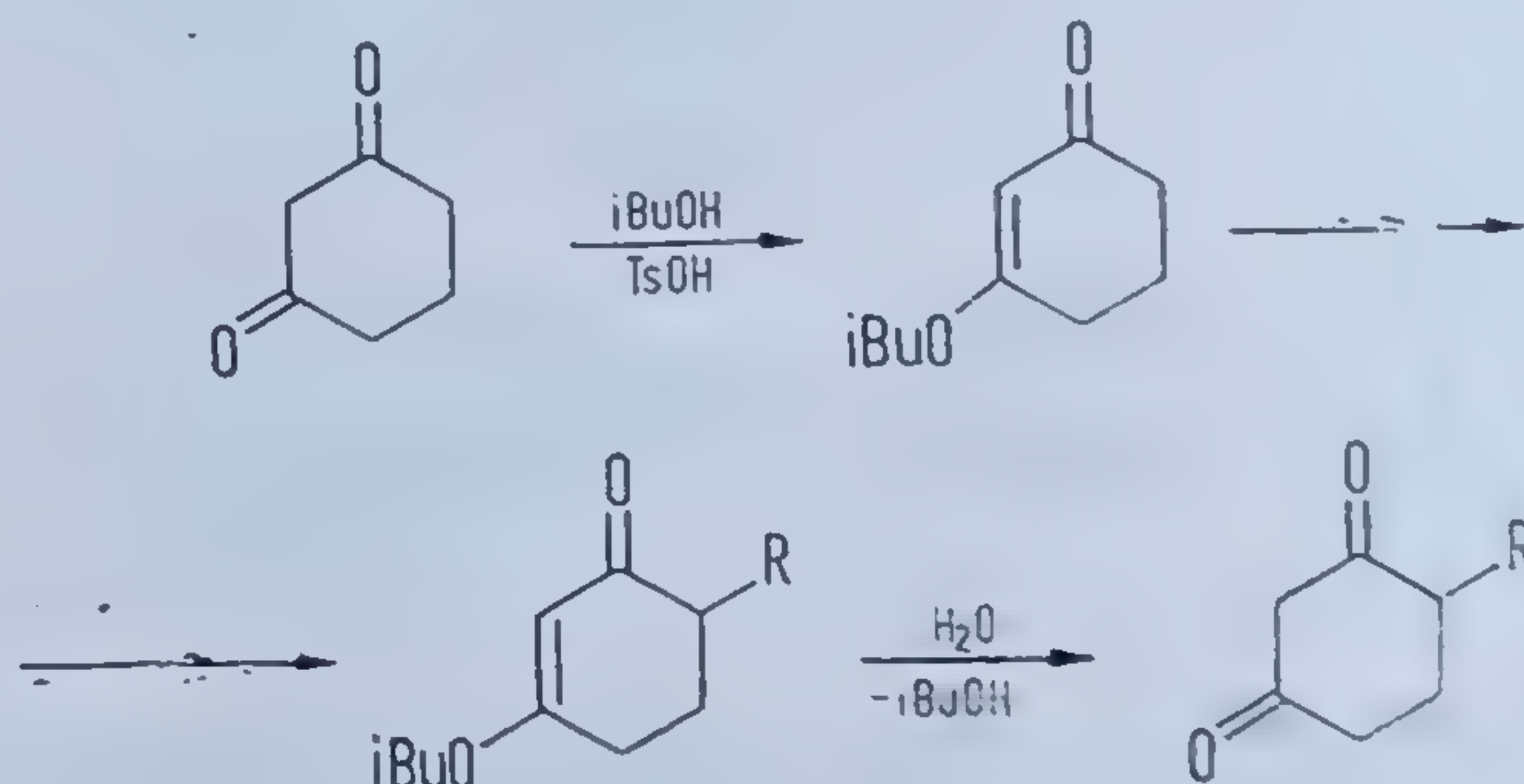
Proprietățile chimice ale compușilor β -dicarbonilici sunt dominate de reactivitatea grupării metilenice. Malondialdehida, ca și celelalte β -cetoaldehide, nu se poate izola. Acestea

suferă o condensare trimoleculară ce duce la 1,3,5-triacilbenzeni:



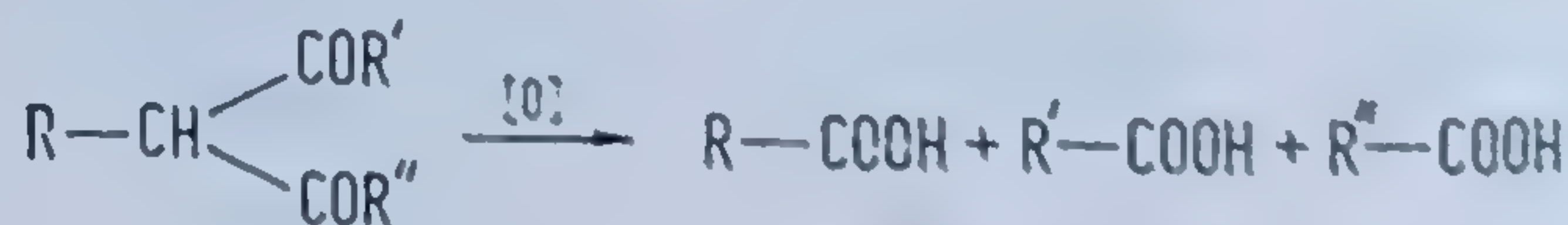
Combinările sodate sînt însă stabile și servesc ca substrat în reacțiile de mono- sau dialchilare. Acestea fac din compușii β -dicarbonilici prețioși sintoni în sinteze.

2) Alchilarea anionului β -dicetonelor la carbon se face cu halogenuri (cel mai bine cu ioduri) sau cu sulfați de alchil (pentru metilare sau etilare). Solvenții aprotici dipolari sînt cei mai indicați, fiindcă duc la viteze mari de reacție. Un procedeu preparativ foarte bun constă în alchilarea compușilor β -dicarbonilici cu ioduri de alchil, folosind K_2CO_3 drept bază și acetona ca solvent. Folosind mai mult de un echivalent de bază și de derivat iodurat, rezultă produși de dialchilare. Alchilarea se poate face și la oxigenul formei enolice (metilare cu diazometan), putînd fi dirijată preponderent la oxigen folosind, de exemplu, talu drept cation metallic asociat enolatului. Alchilarea se poate face chiar și la carbonul γ prin intermediul α,γ -dienolatului obținut cu baze extrem de tari (amidura de potasiu în amoniac lichid sau N,N-diizopropil amidura de litium în hexametilfosfortriamidă):



3) Scindările β -dicetonelor

a) Perioadații alcalini apoși sau apa oxigenată în mediu alcalin rup 1,3-dicetonele în trei acizi carboxilici:



b) Scindarea în mediu bazic (analoagă scindării acide a esterilor β -cetonici) duce la un acid și o cetonă. Alchilarea acetilacetonei urmată de scindare acidă este o secvență de reacții echivalentă cu cea folosind ester acetilacetic pentru prepararea de acetone alchilate, nefiind însă însoțită de reacții secundare:



4) Condensări ale grupării metilen. Gruparea metilenică poate fi condensată cu aldehide, cetone, sau poate fi nitrozată.

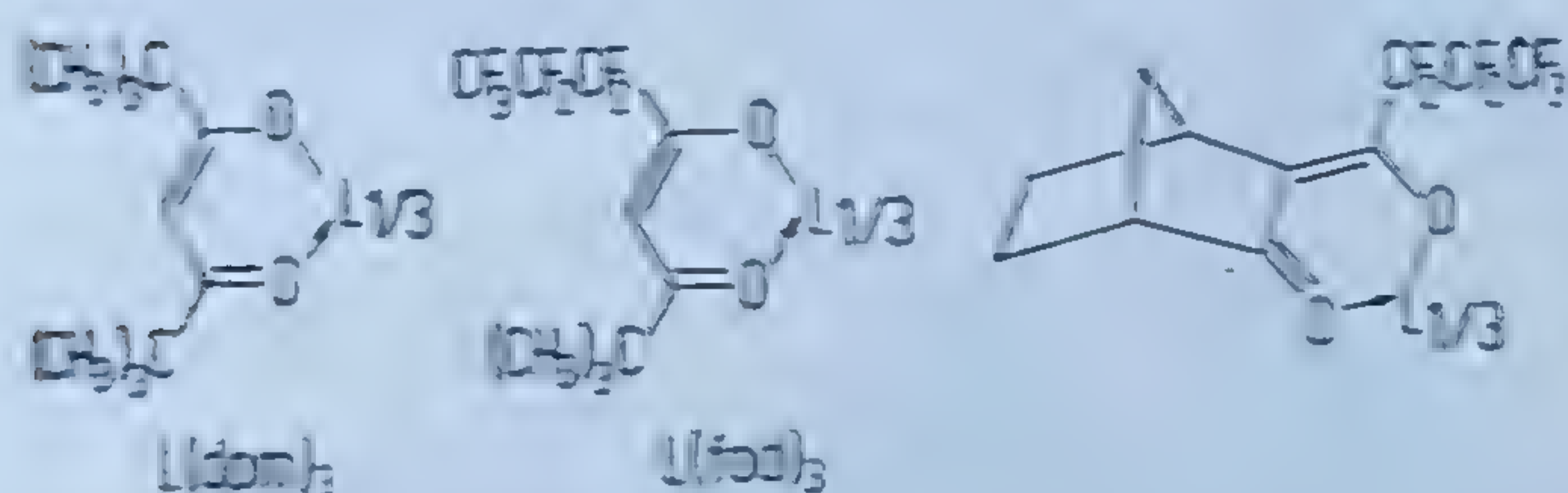
În acest ultim caz, hidroliza izomizantaderivatului produce o 1,2,3-triazolă, standul de educație cu hidroliză:



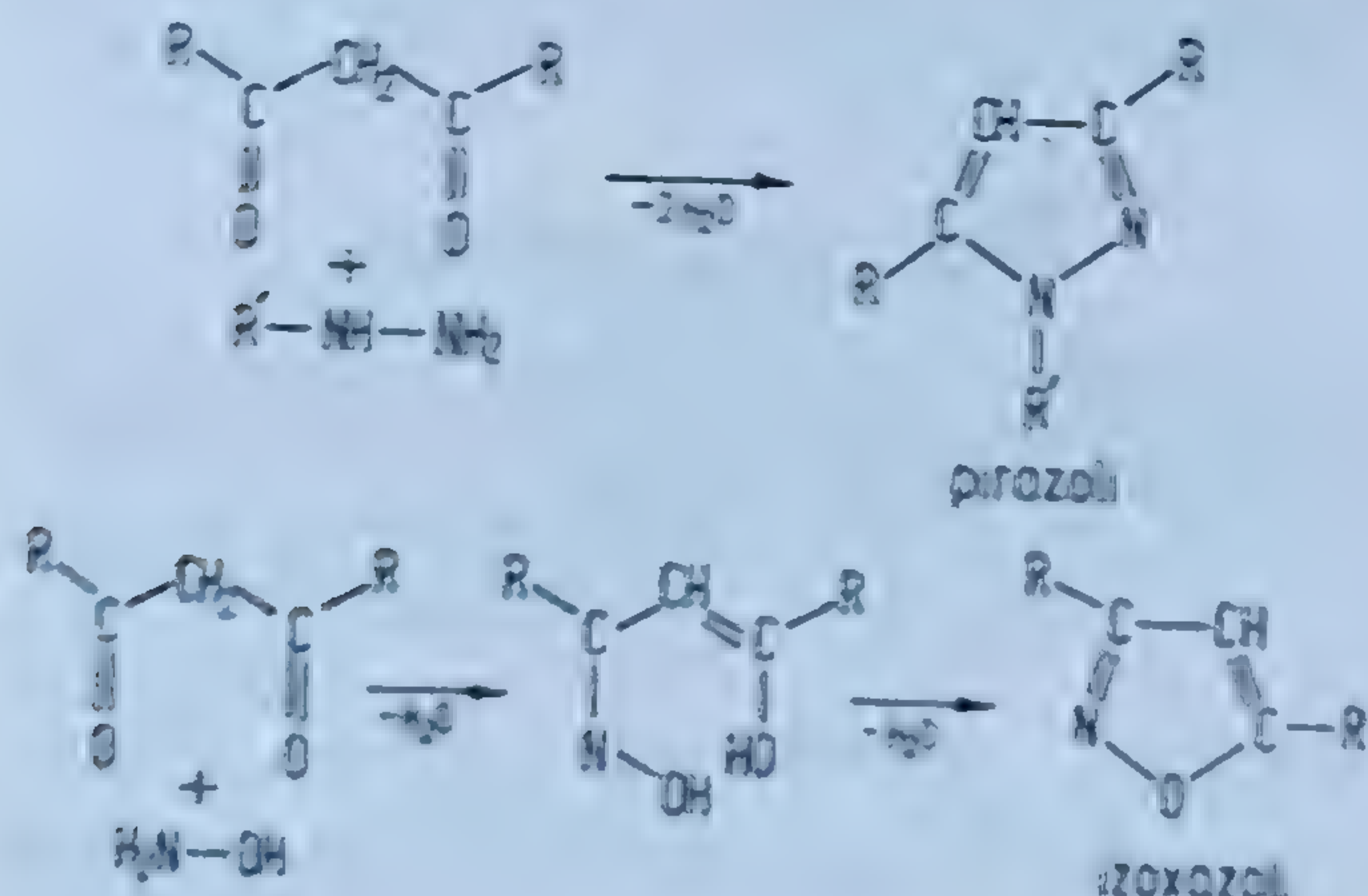
3) Formare de complexi. Compuși β -dicarbonilici formează cu ioni metalelor di-, tri-, și tetravalente complexi chelați de tipul:



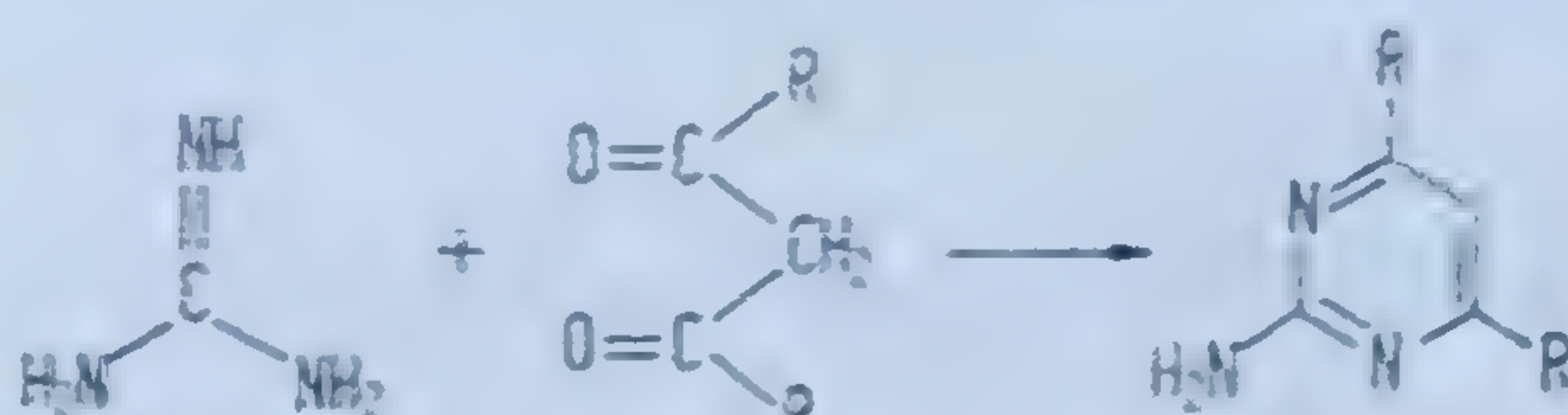
Acești complexi sînt stabili și au o stabilitate termică remarcabilă putînd fi chiar distilați (v. și Compuși). Unii complexi cu lanthanoida ($L = \text{Eu, Pr, Ho, Dy, Gd, La}$) sînt utilizați ca reactivi de deplasare chimică sau ca agenți de relaxare pentru spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară, ca de exemplu:



3) Sinteză de heterocizi. Compuși β -dicarbonilici se condensează cu hidrazina sau cu derivații ei monosubstituiți dînd pirazoli. Cu hidroxilamina se formează izoxazoli:



Condensarea cu guanidină duce la 2-aminopirimidine, baze importante pentru medicamente sulfamidice:

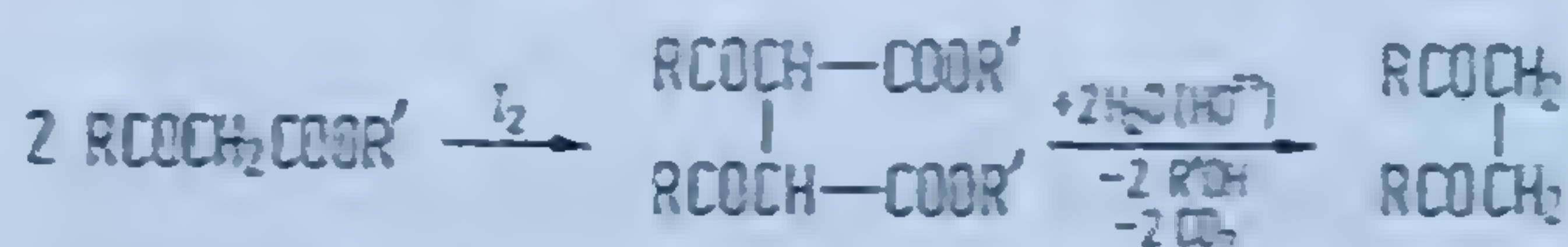


COMPUȘI 1,4-DICARBONILICI

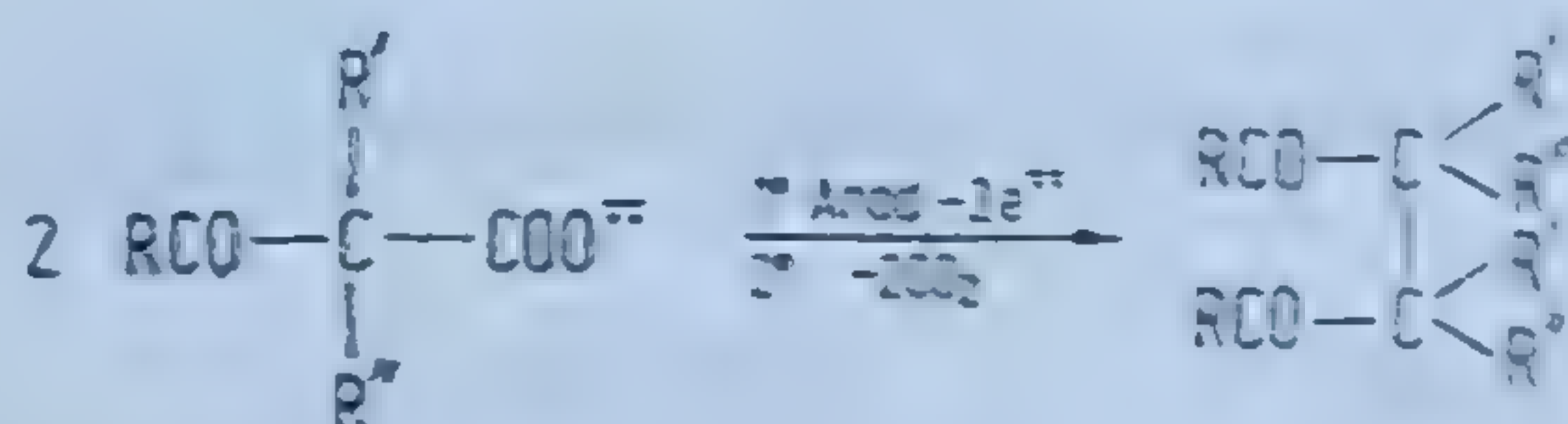
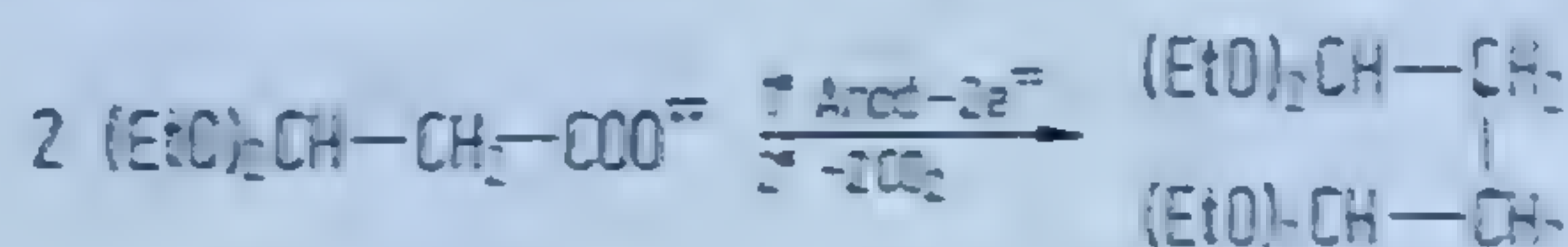
Obținere

— Dimerizarea de compuși carbonilici reactivi stă la baza unui mare număr de metode. Au importanță sintetică următoarele:

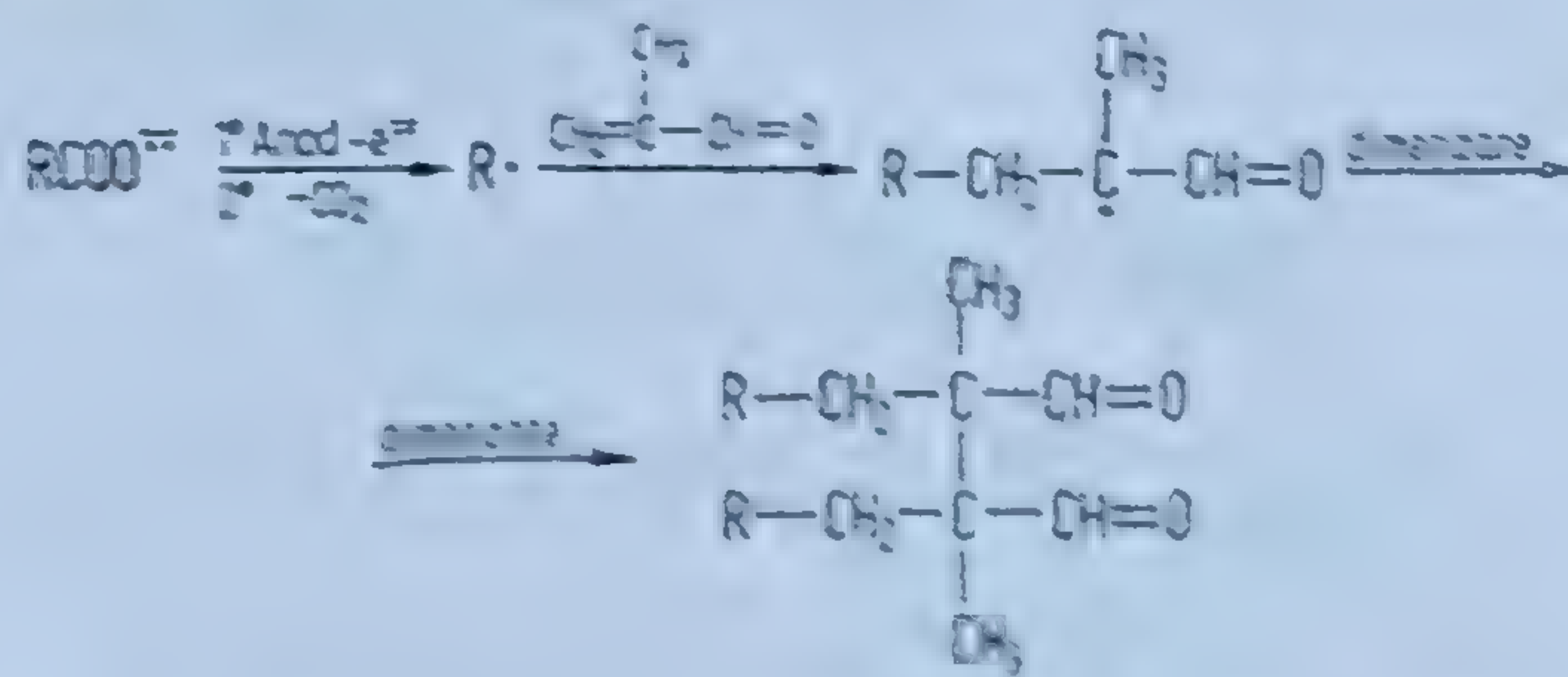
a) Esterii β -cetonici prin tratare cu iod, urmată de hidroliză și dublă decarboxilare, formează compuși 1,4-dicarbonilici:



b) Electroliza sării de potasiu a acidului formilacetic cu gruparea carbonil protejată (acetalizată) conduce la aldehida succinică. Alți acizi β -cetonici nu necesită protejare, ei formînd prin oxidare anodică γ -dicetone:



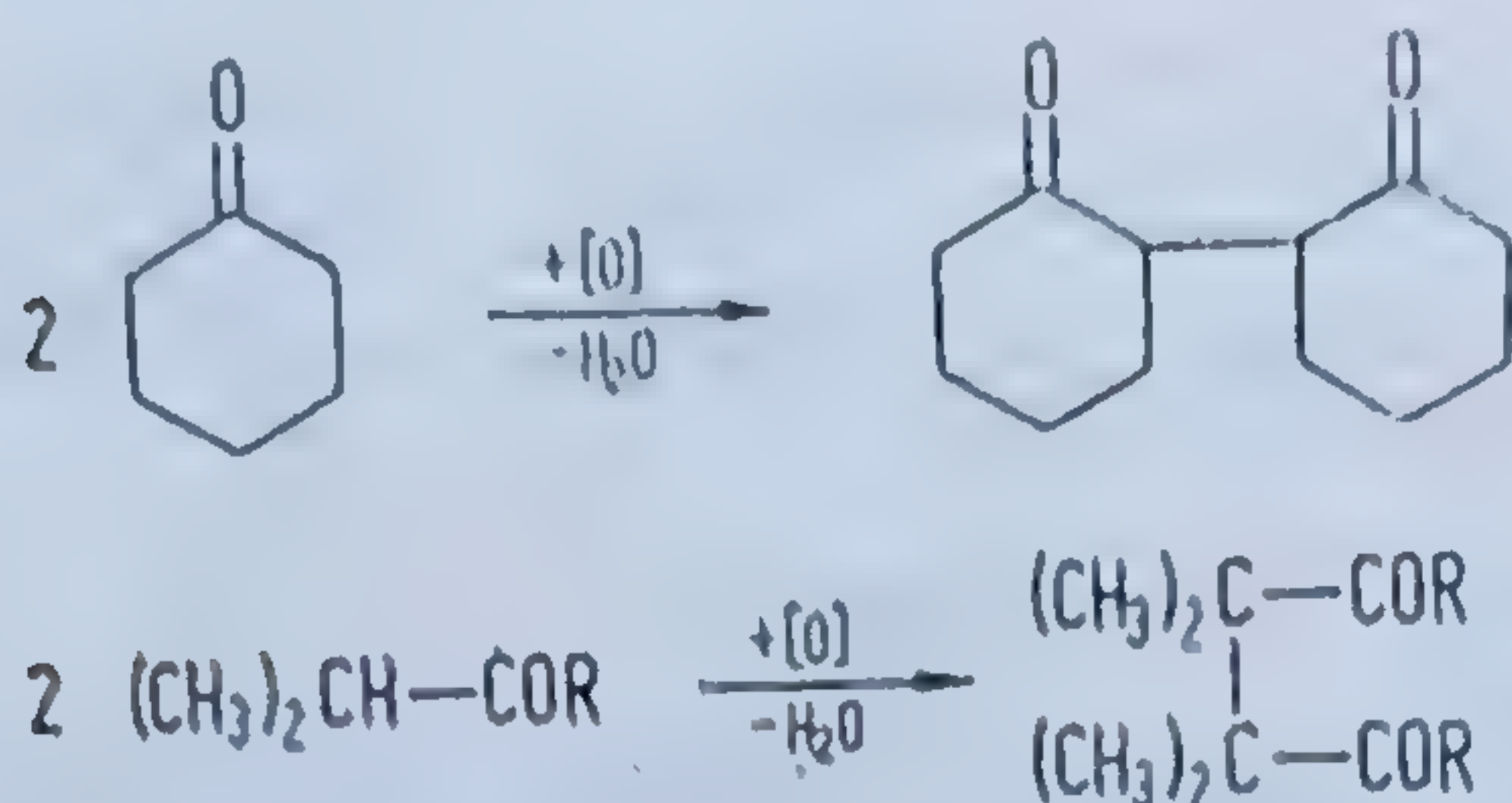
O variantă a acestei oxidări anodice o constituie electroliza acizilor carboxilici în prezența alchidelor α , β -nesaturate. Se obțin dialdehide succinice substituie, stabile (nu suferă autocondensare și deci nu este necesar să se lucreze cu diacetalul corespunzător):



c) Tot aldehide succinice substituie rezultă din aldehide prin cuplare radicalică sau prin oxidare cu dioxid de mangan:



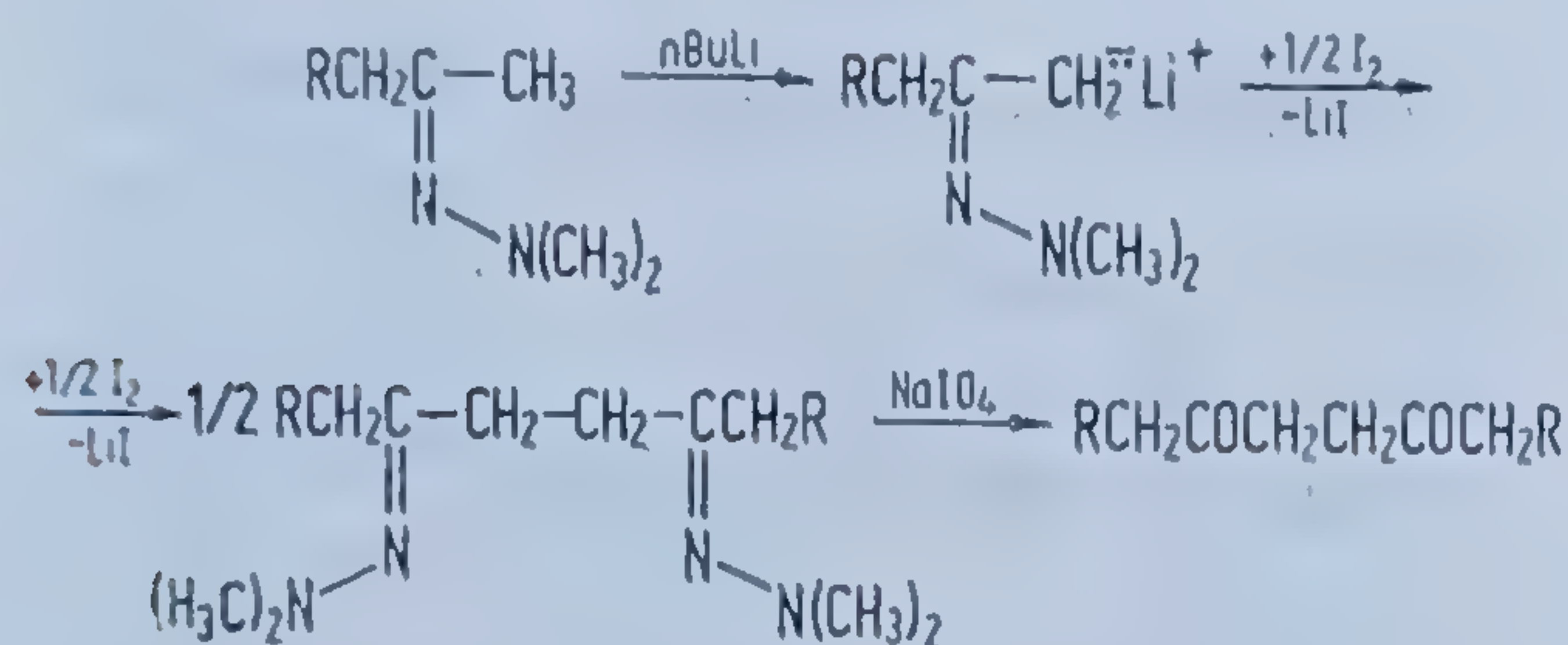
În mod similar, cetonile simetrice dimerizează în prezența peroxidului de nichel, iar nichil-izopropilcetonile sînt dimerizate radicalic cu peroxid de acil:



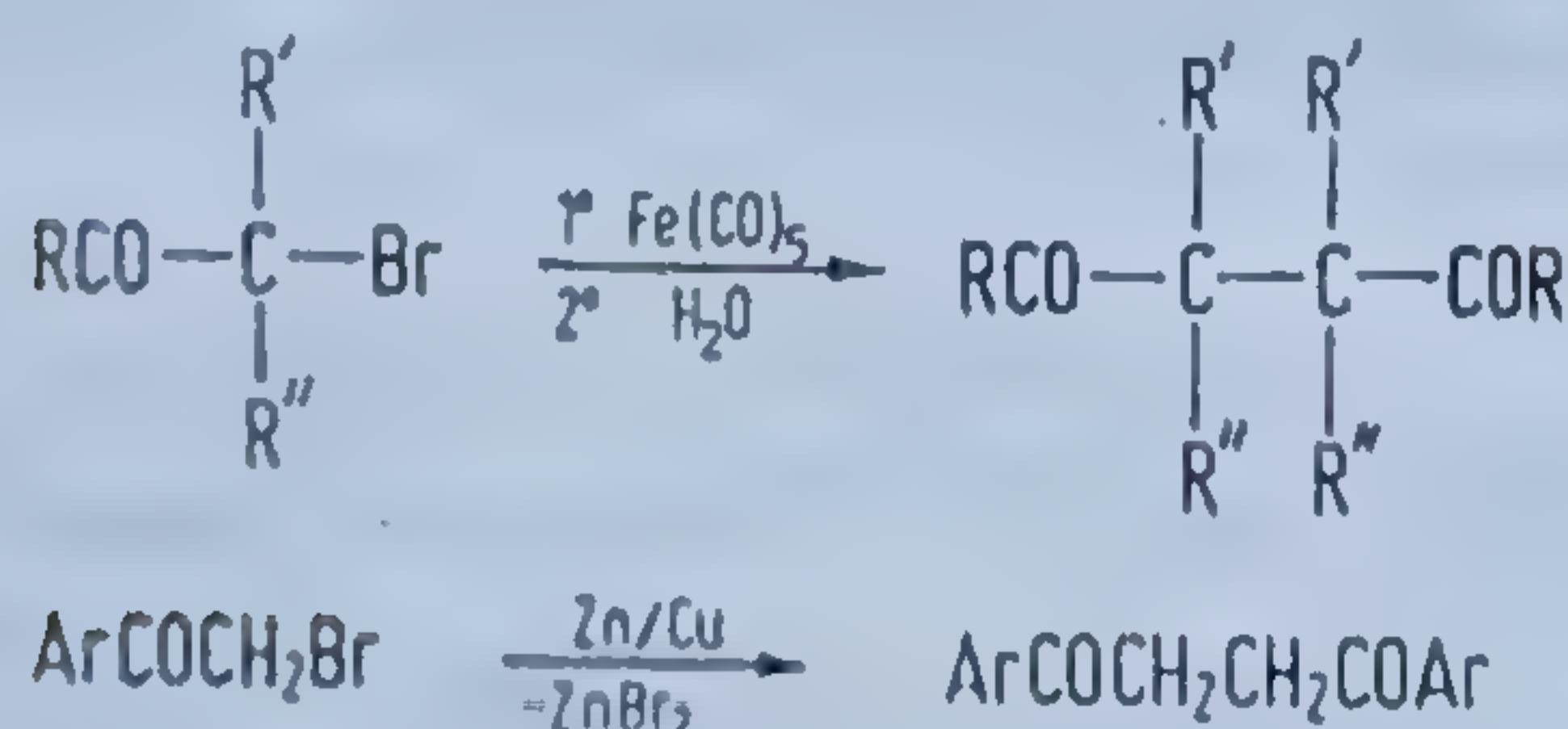
d) Cetonile pot dimeriza prin intermediul enolașilor lor de litiu, (LiN(iPr)₂, THF, -78°C), folosind ca agent de cuplare clorura cuproasă:



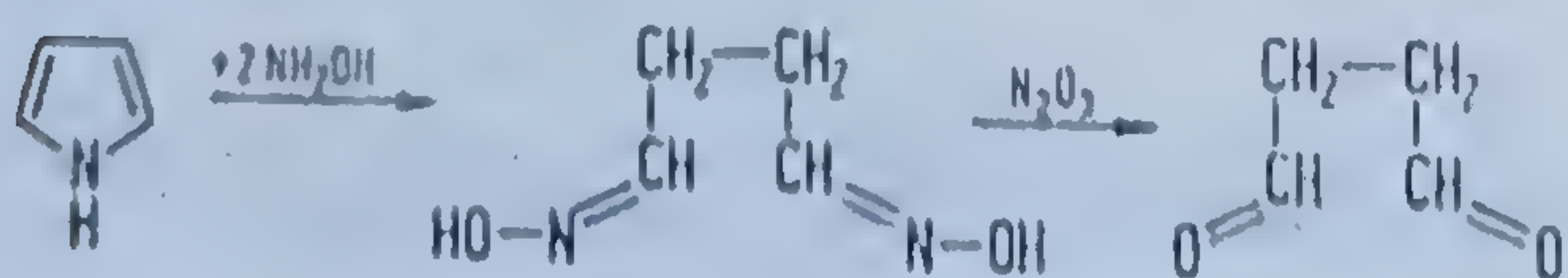
În locul cetonelor se pot folosi și N,N-dimetilhidrazonile lor, cuplarea avînd loc de această dată cu iod, iar eliberarea 1,4-dicetonelor făcîndu-se oxidativ cu periodați alcalini:



e) α-Brom cetonile cuplează în prezența carbonililor metalici sau în cazul bromurilor de fenacil mai reactive, cu un cuplu cupru-zinc:

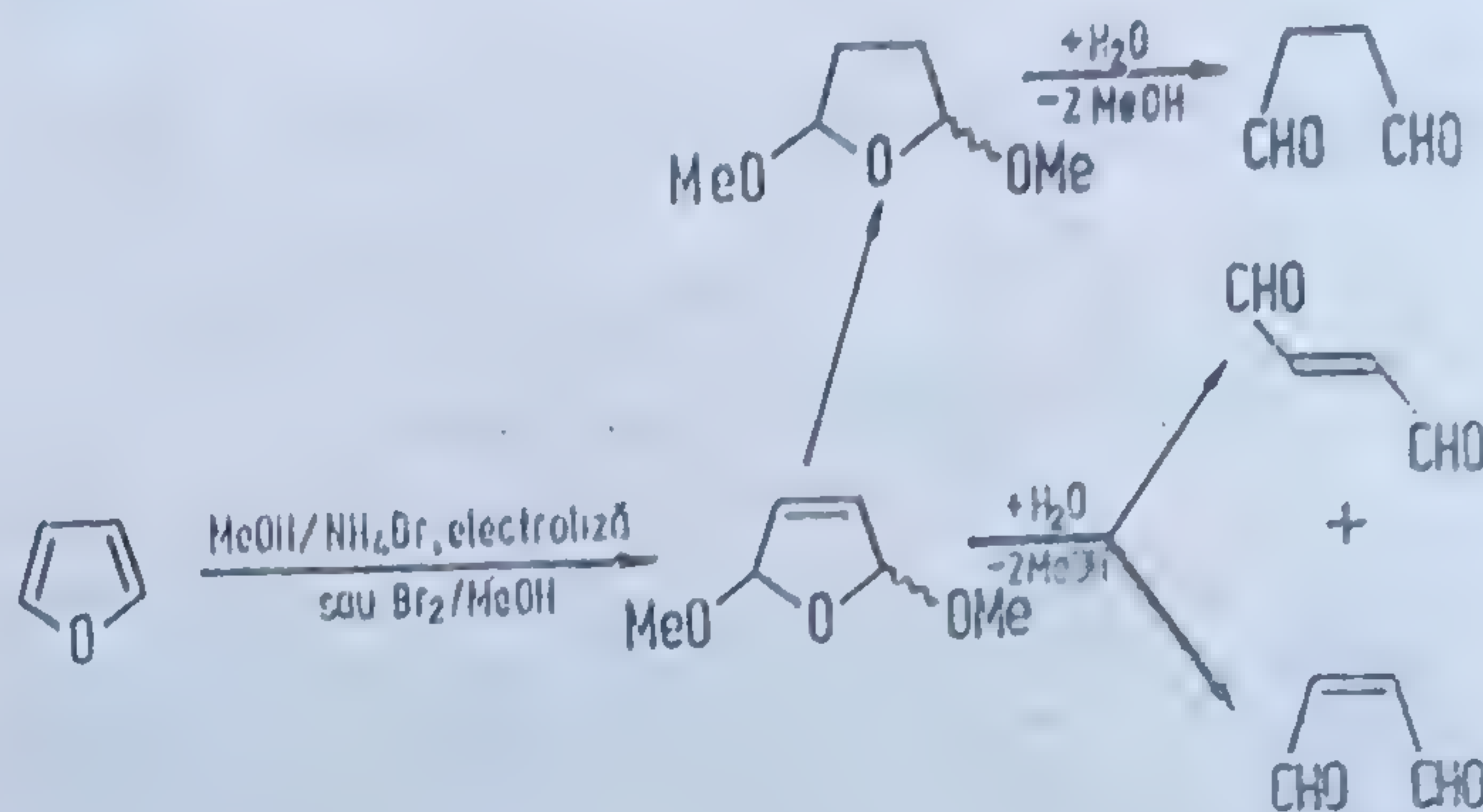


— Metode hidrolitice. Mai importante sînt următoarele:
a) Dialdehida succinică s-a preparat inițial prin intermediul bis-oximel sale din pirol:

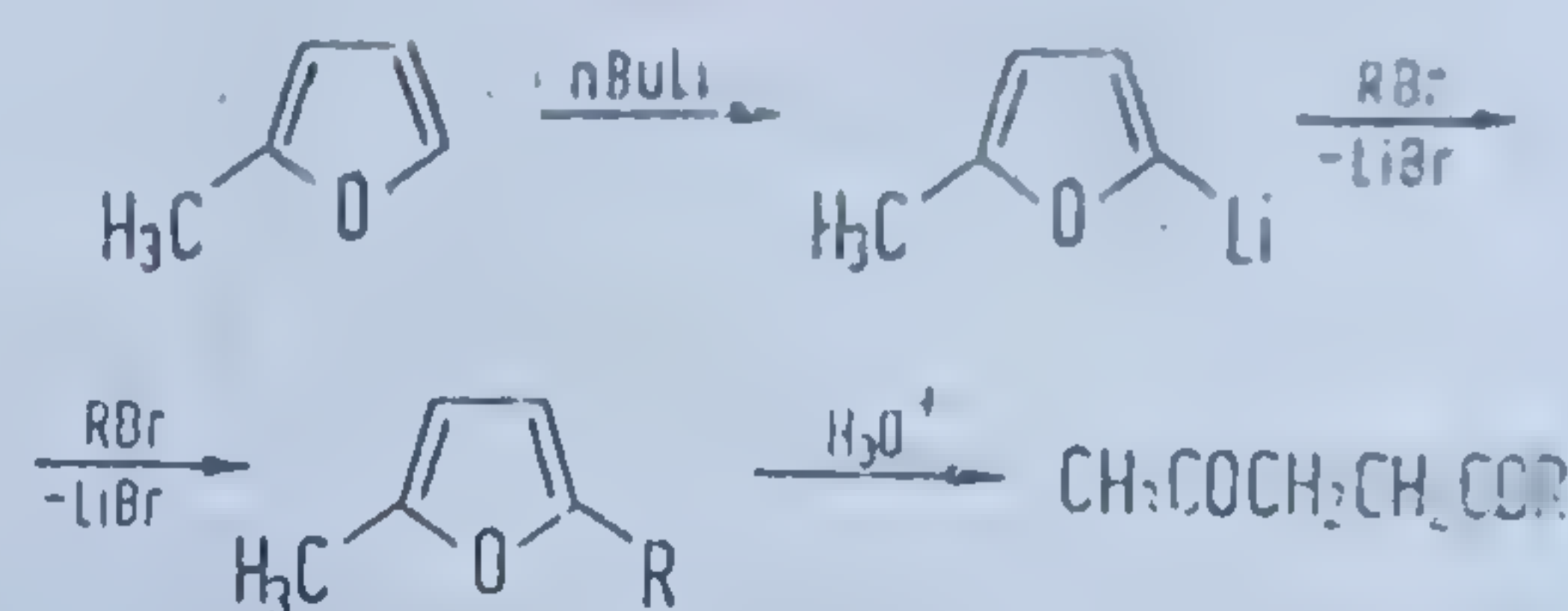


b) Se preferă generarea succindialdehidelor, *in situ*, din furan prin intermediul 2,5-dimetoxi-dihidro-derivatului care este hidrogenat (Pt) și apoi hidrolizat. În lipsa hidrogenării, rezultă prin hidroliză un amestec de dialdehidă maleică (compusul

cis, majoritar) și dialdehidă fumarică (compusul trans, minoritar):

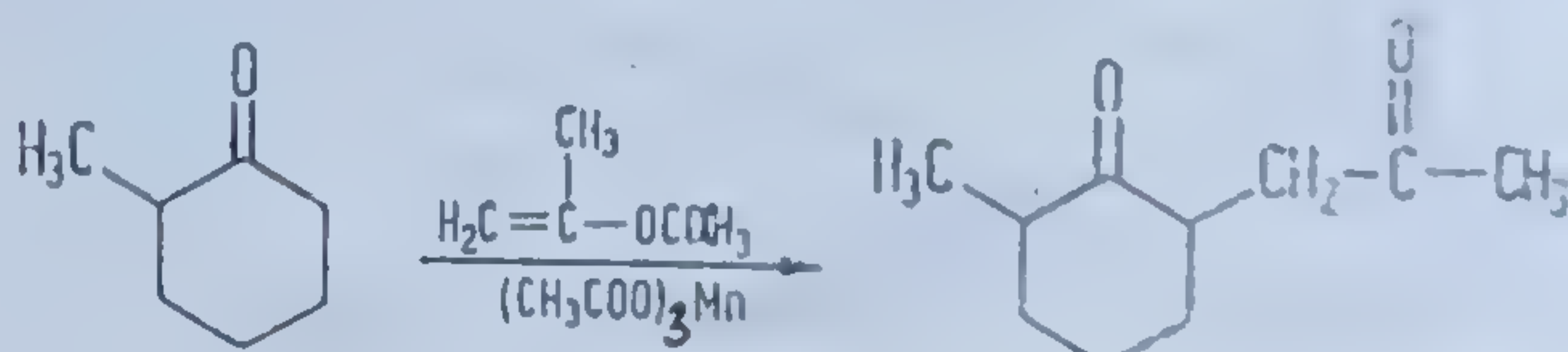


c) O variantă a acestor metode o constituie litierea furanului (în poziția α), urmată de alchilare și apoi hidroliză acidă blîndă, obținîndu-se în final γ-dicetone:

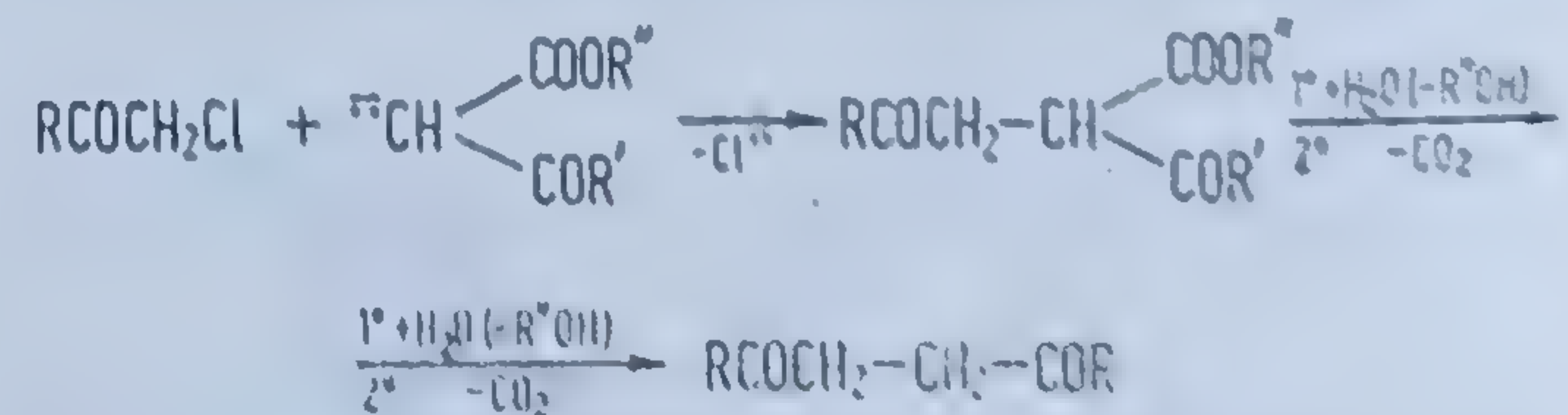


În mod analog, 2,5-dimetilfuranul formează acetonilacetonă (R = CH₃, în schema de mai sus) la tratarea cu acid sulfuric diluat, prin reacția inversă a sintezei Paal-Knorr.

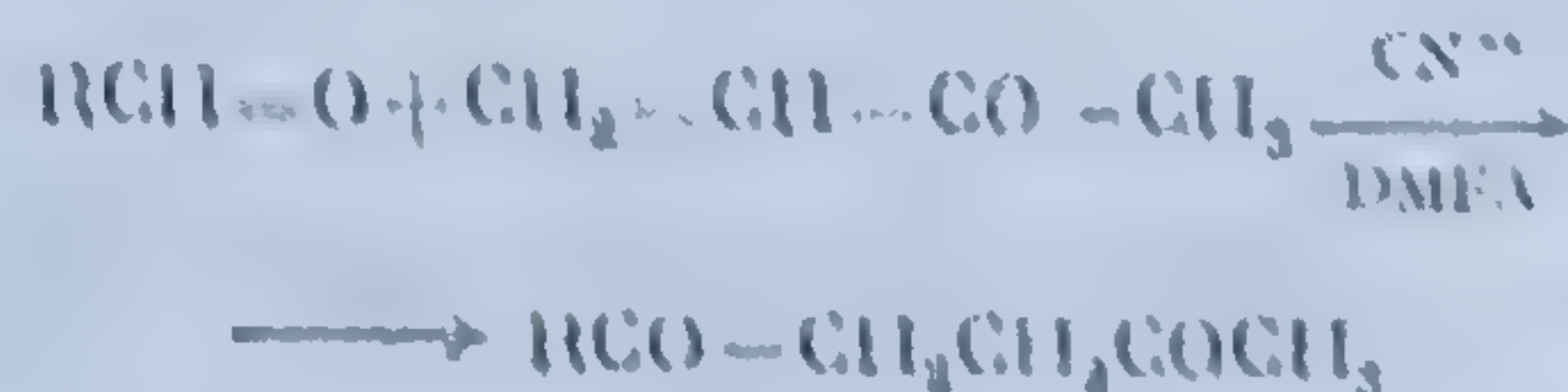
3) În moleculele cetonelor alifatice sau aliciclice se poate introduce o grupare acetonil (2-cetopropil) în poziția α, prin reacție cu acetat de izopropenil și acetat de mangan (III). Cetonile nesimetrice reacționează de obicei la carbonul din α, mai puțin substituit:



4) Alchilarea esterilor β-cetonici sodați cu α-halocetone, urmată de hidroliză și decarboxilare, poate fi folosită pentru sinteza unui număr mare de γ-dicetone disubstituite:

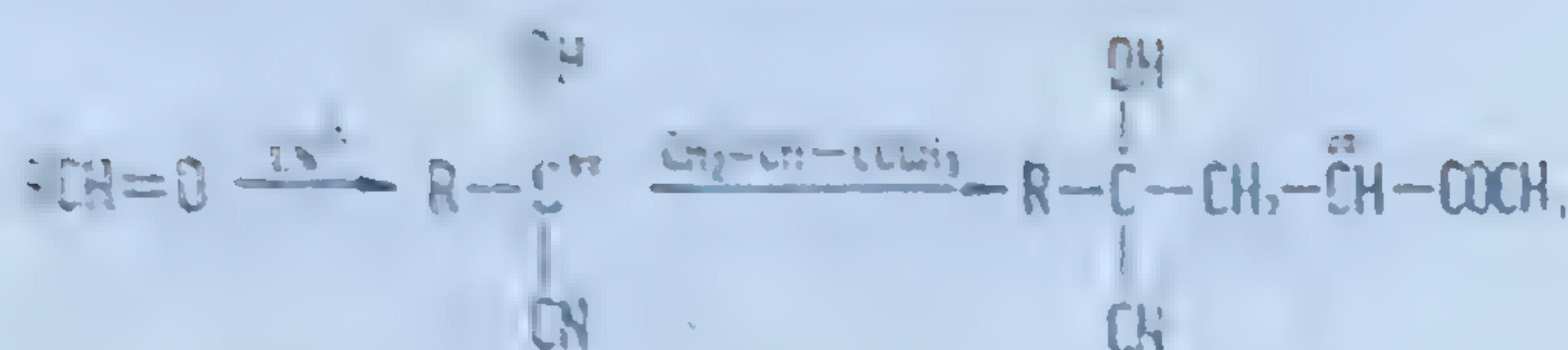


5) O sursă de γ-dicetone decurgînd cu randamente mari constă în adăstă conjugată a aldehidelor la cetonile α,β-nesaturate în prezența ionilor de clatură:

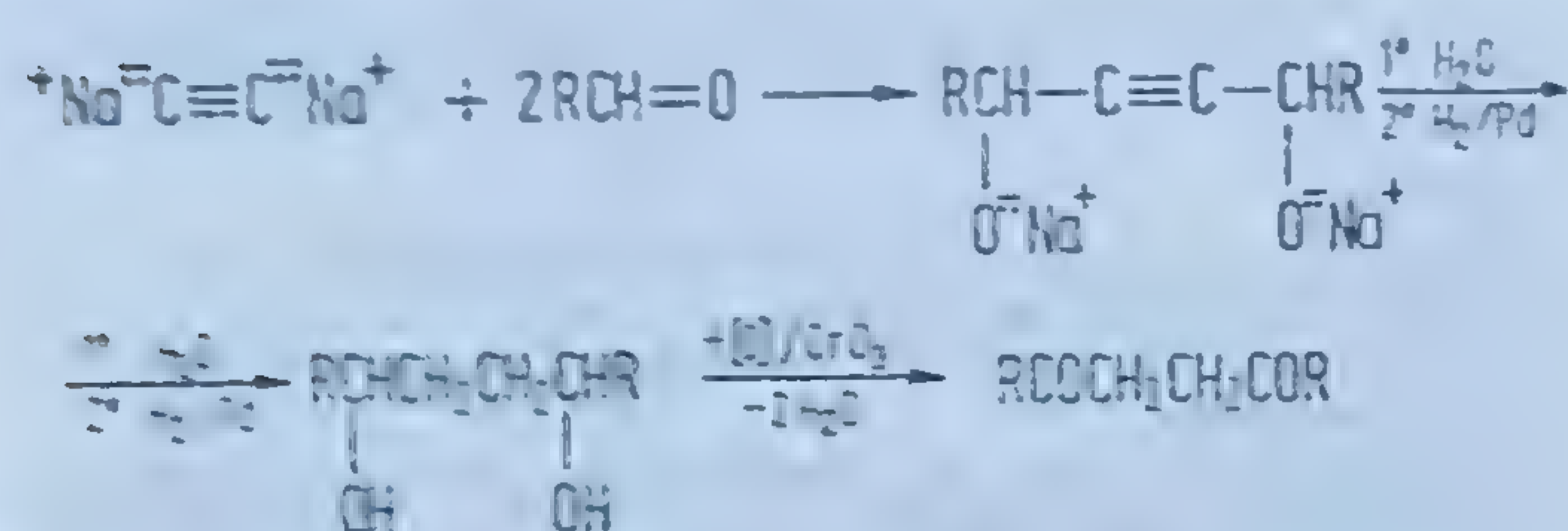


Reacția constă într-o condensare benzoinică „mixtă” decurgînd prin formarea carbanionului clanhidrinel care se adăstă

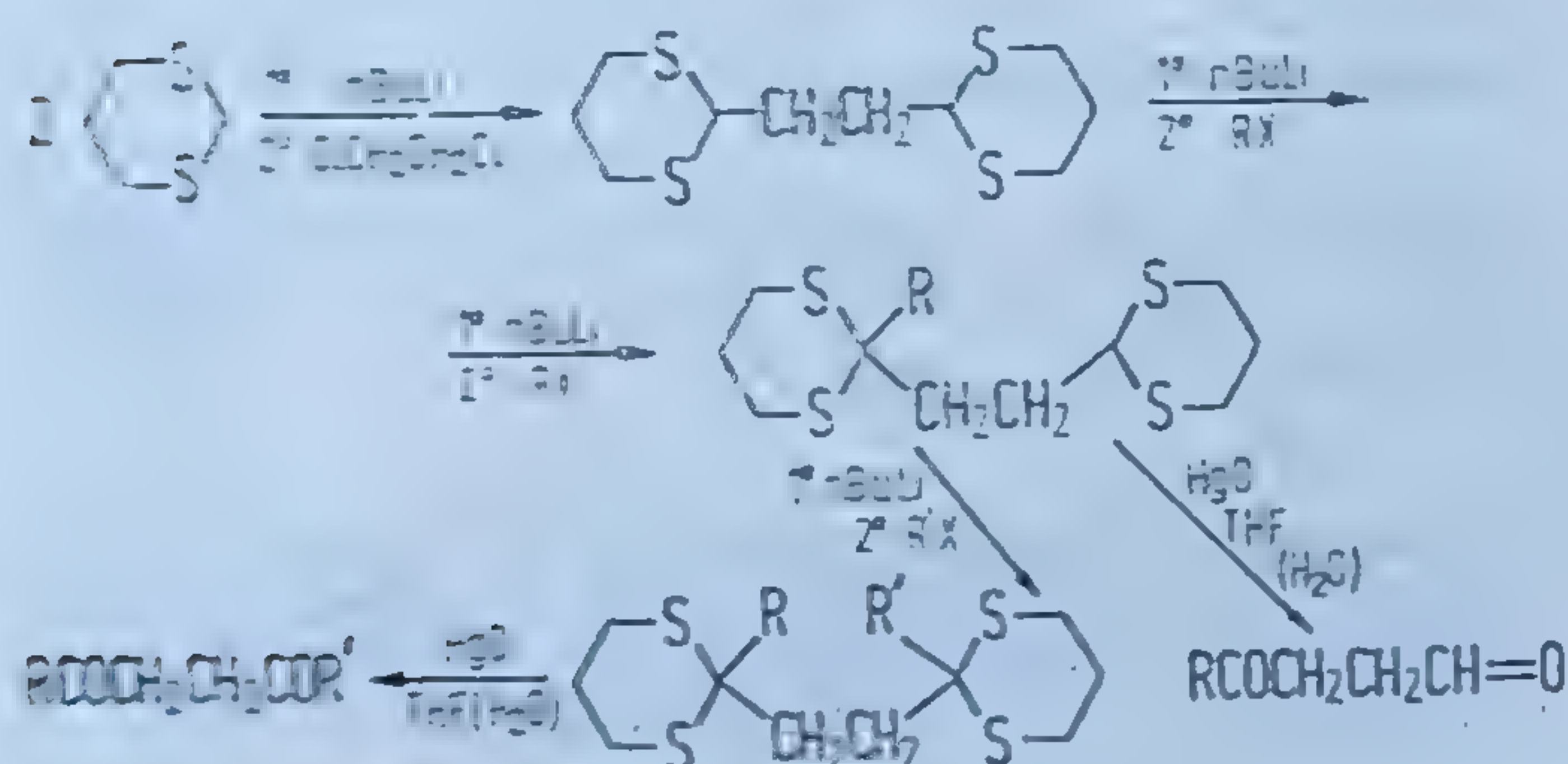
Alcătura în sistemul conjugat



Si Alcătura dinamică prin reacție Favorskii cu aldehide armată de hidrogenarea butindiolului și oxidarea acestuia conduce la γ -dicetone simetrice:

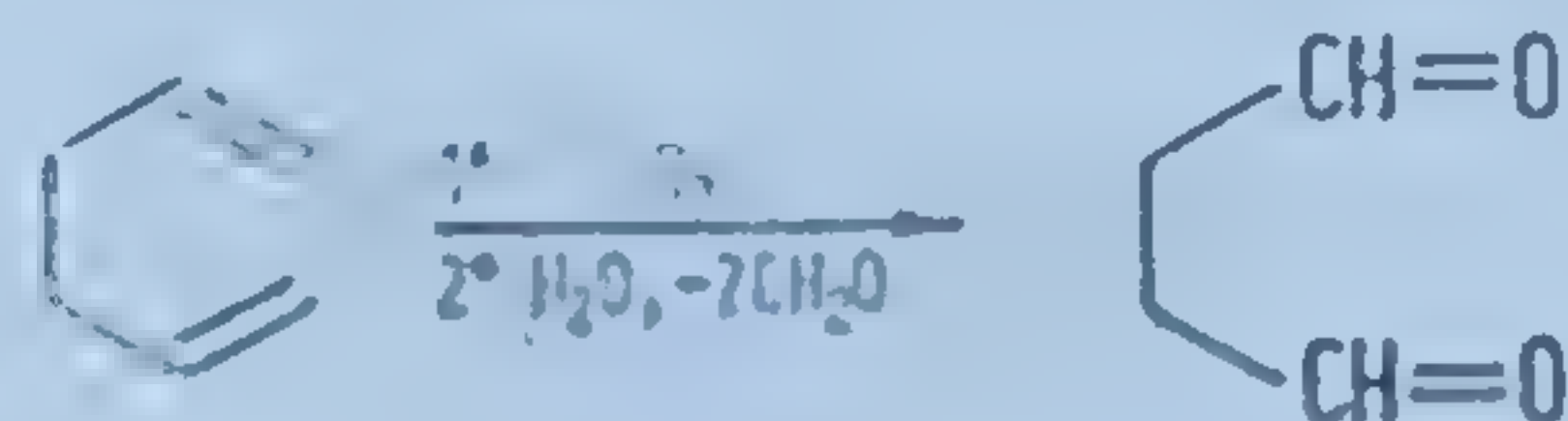


7) 1,3-Ditronal (v. Ditronal) este un intermediar versatil ce poate fi util în sinteze de γ -cetoaldehide, γ -dicetone simetrice ($\text{R}=\text{R}'$) într-o singură etapă, sau γ -dicetone asimetrice ($\text{R}\neq\text{R}'$) în două etape ce comportă secvențele de (a) litere, (b) alchilare cu derivat halogenat și (c) desulfurizarea ditionitului:



- Metode particulare

a) Oxonoliza dialchilului (1,5-hexadienă) conduce la alchidă succinică:

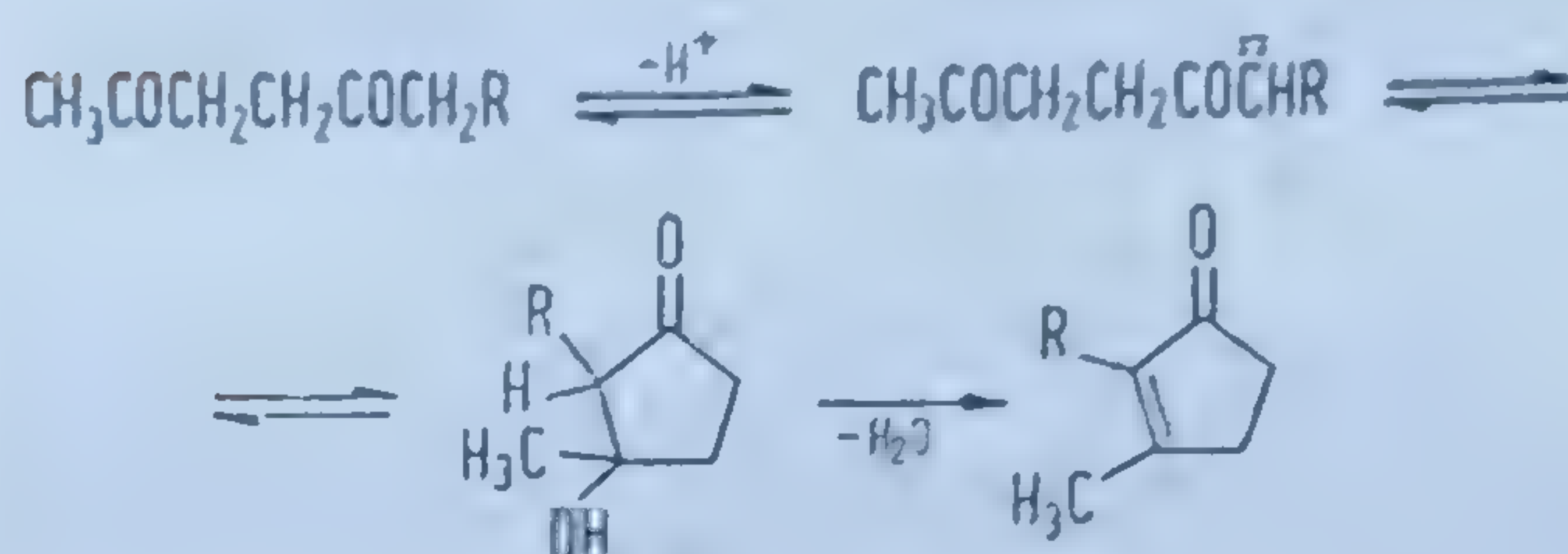


b) Alchidă italică se prepară prin hidroliza tetrahrom-*o*-xilo-*metol*:



Proprietăți

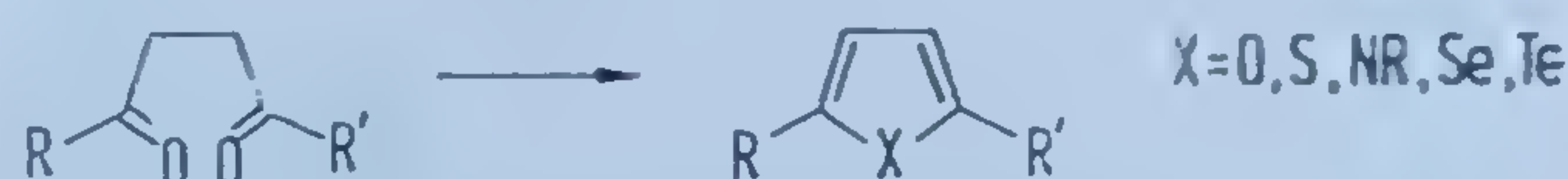
1) Ciclizarea γ -dicetonei alifatice la ciclopentenone are loc în condiții slab bazice, fiind o condensare aldolică urmată de deshidratare:



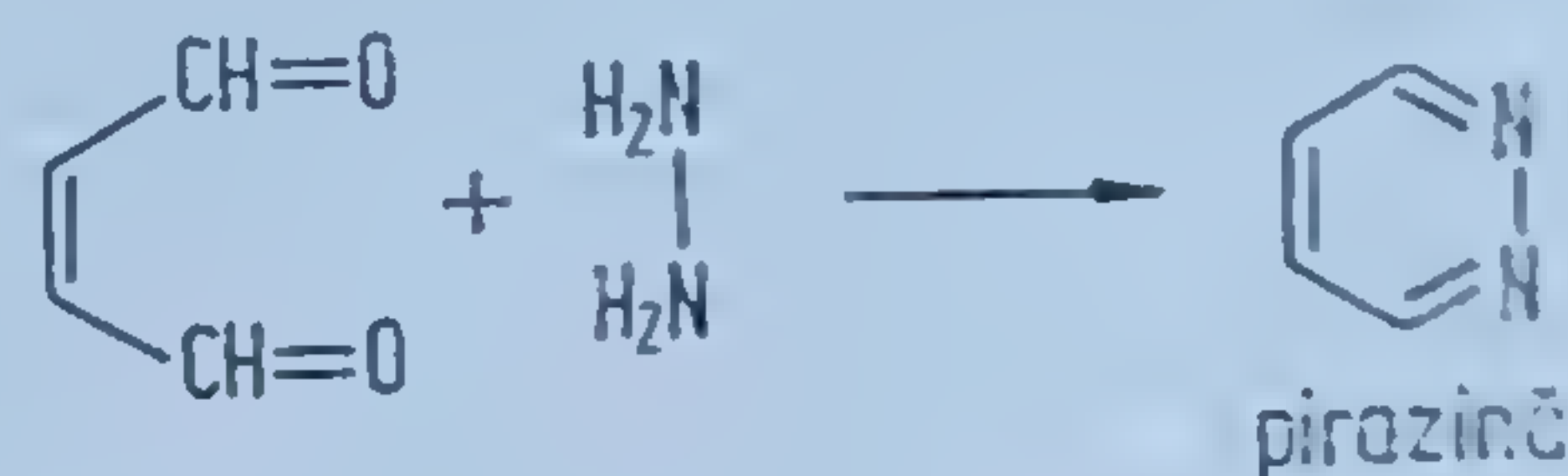
Ciclopentenonele sînt materii prime importante în sinteze de prostaglandine.

2) Ciclizarea la compuși heterociclici

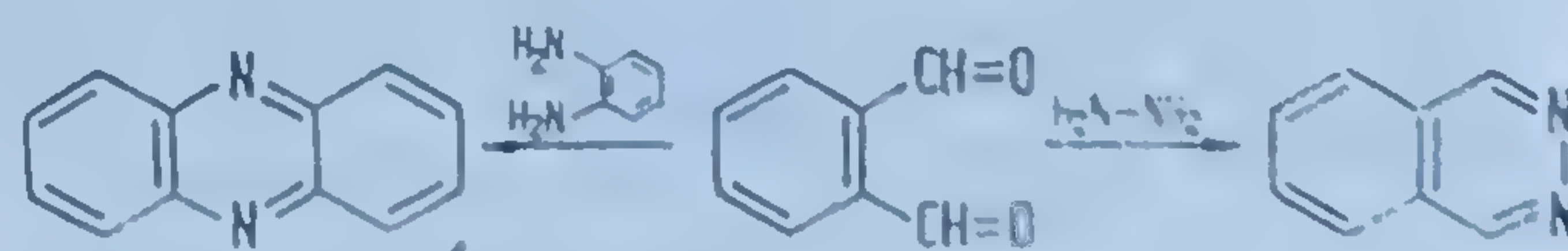
a) Sintezele Paal-Knorr sînt aplicabile pentru a obține majoritatea heterociclicilor cu inel de cinci atomi avînd un heteroatom. Se pot obține furani (deshidratare cu P_2O_5 , sau mai bine prin distilare lentă de pe rășini sulfonice schimbătoare de ioni în formă H), piroli (reacție cu NH_3), tiofeni (tratare cu P_2S_5), telurofen, selenofen etc.:



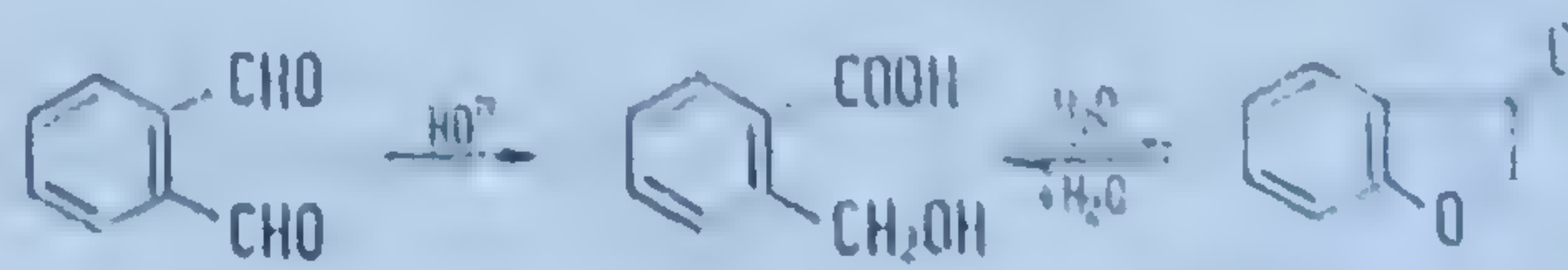
b) Dialchidă maleică (generată *in situ*) se condensează cu hidrazina formînd pirazina nesubstituită:



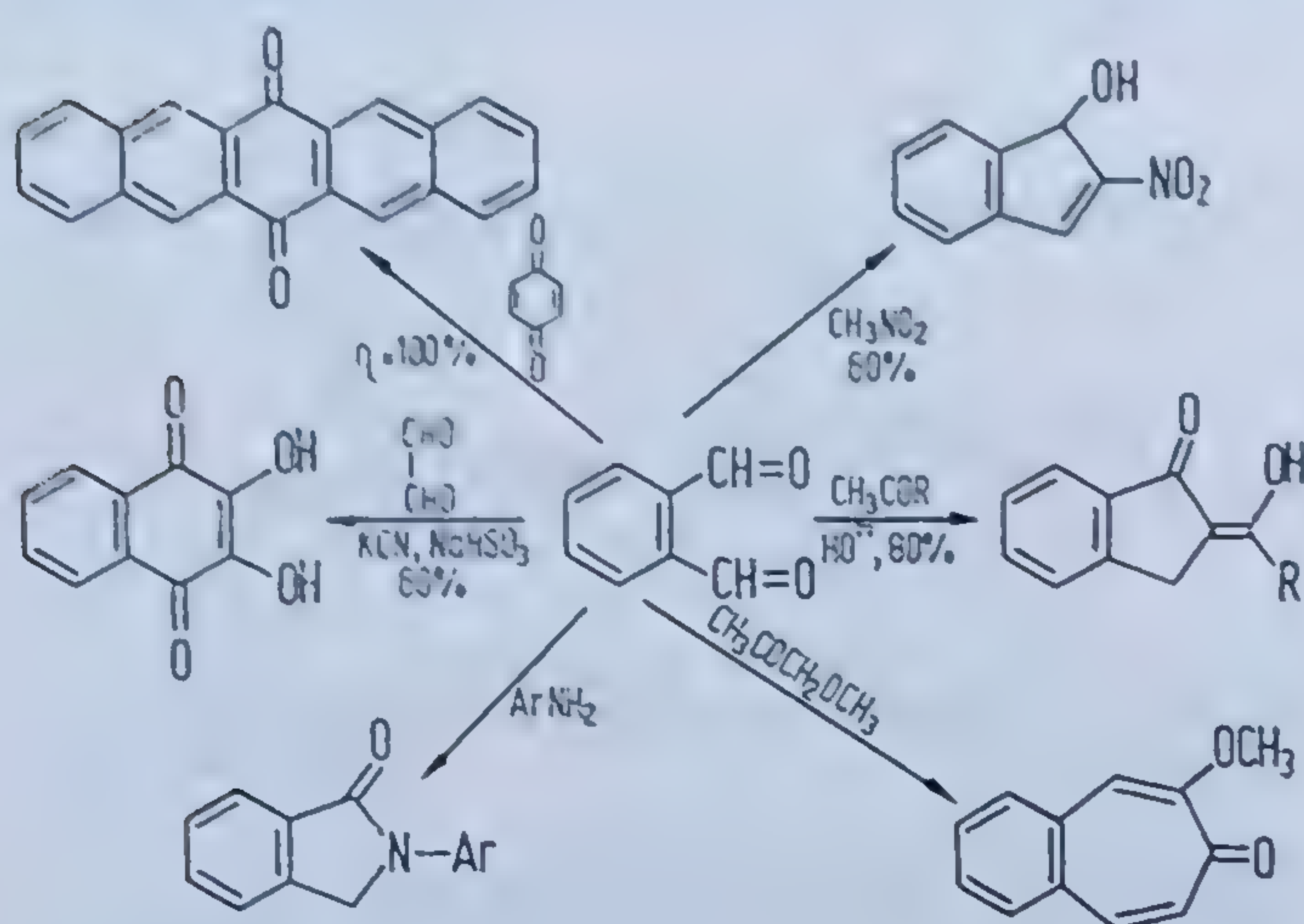
c) *o*-Ftalaldehida se condensează cu 1,2-diamine formînd benzazine, chinoxaline etc., similare celor ce se pot obține din α -dicetone:



3) *o*-Ftalaldehida participă la numeroase reacții de condensare. Reacția Cannizzaro intramoleculară duce la italică prin lactonizarea hidroxiacidului corespunzător:



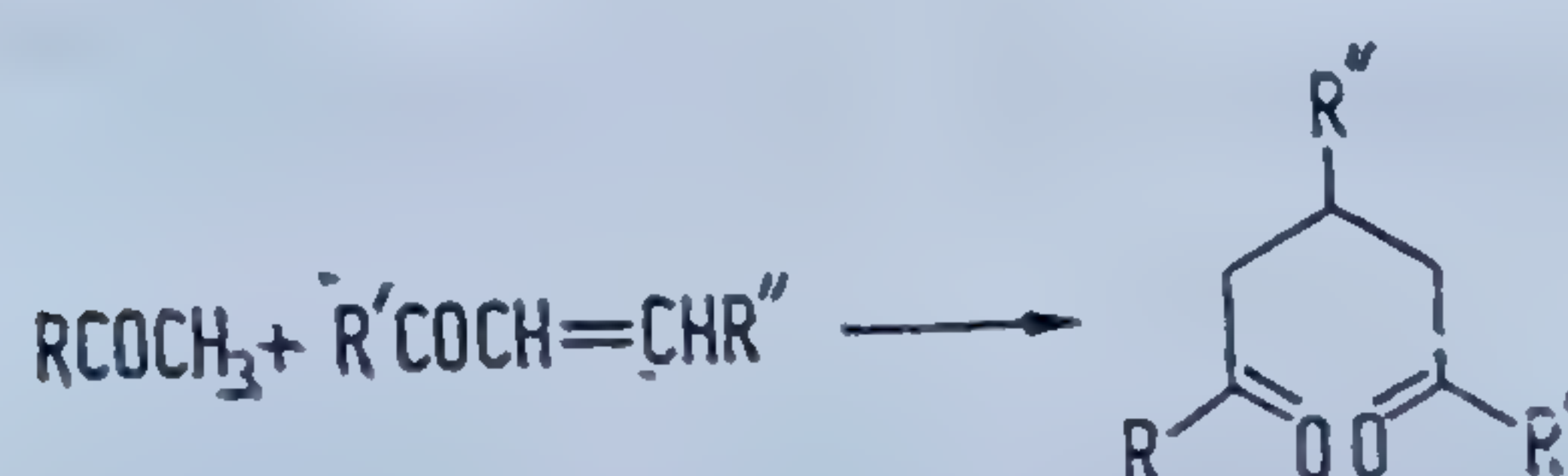
În schema următoare sunt prezentate câteva condensări ale o-ftalaldehidei:



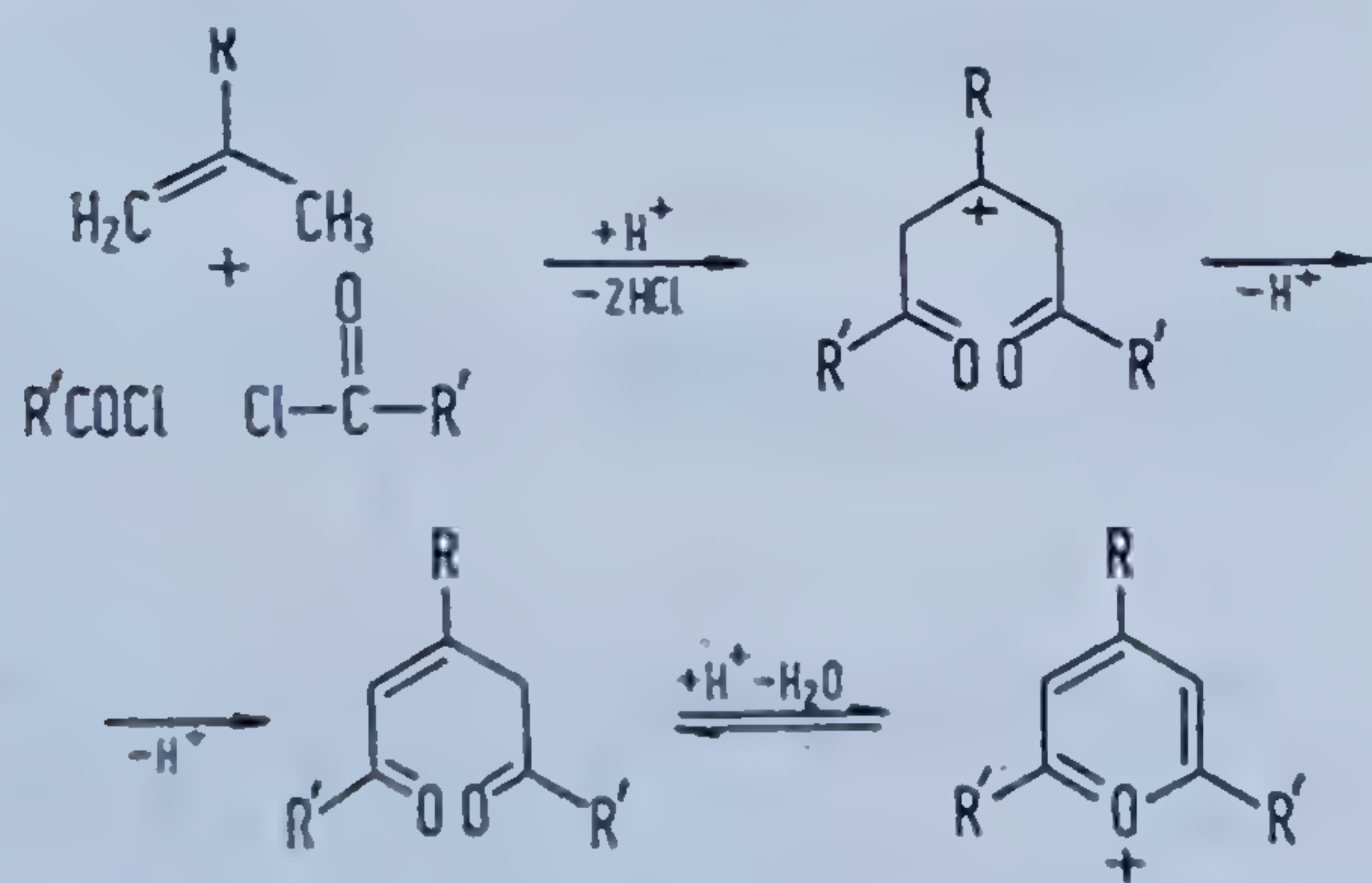
COMPUȘI 1,5-DICARBONILICI

Obținere

— Adiția Michael a cetonelor la cetone sau aldehide α, β -nesaturate:

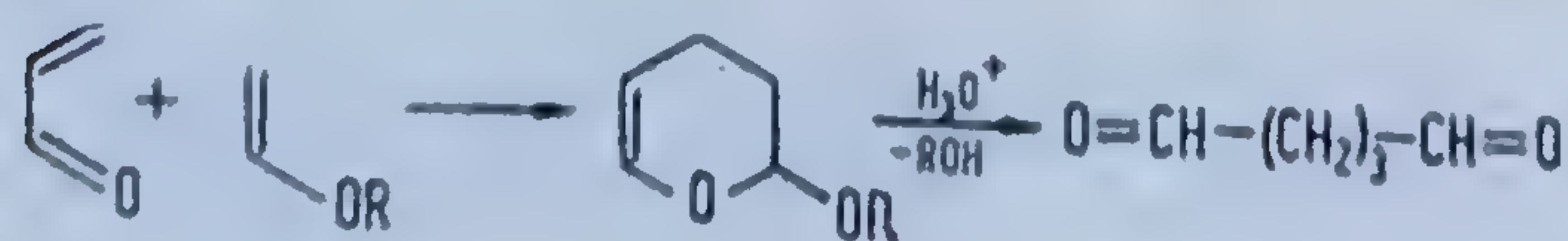


— Diacilarea alchenelor (sinteză Balaban-Nenișescu-Praill) conduce la δ -dicetone nesaturate (pseudobaze ale sărurilor de piriliu) stabile când grupele R' sînt aromatice:



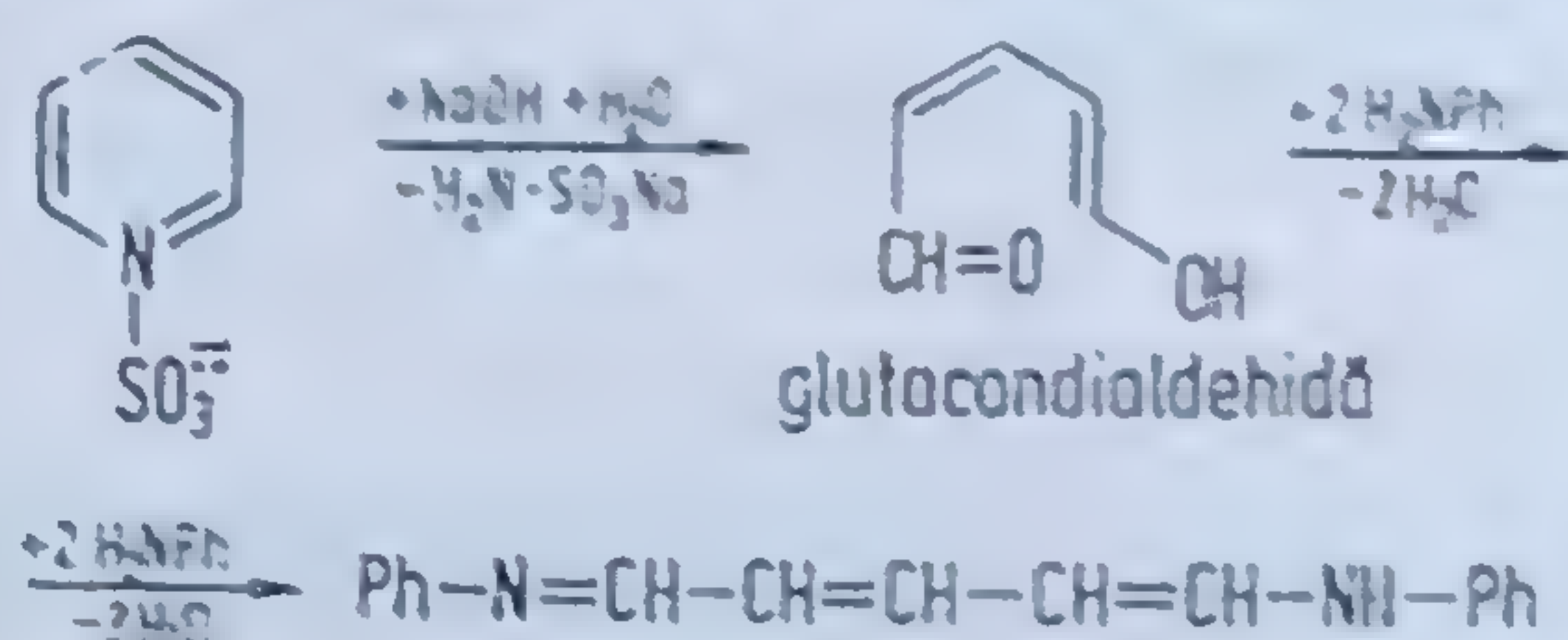
— Ozonoliza sau oxidarea cu periodat a ciclohexan-1,2,3-triolului duce la aldehida glutarică.

— Cicloadiții [4 + 2], folosind ca dienă o aldehydă α, β -nesaturată, iar ca dienofile enol-eteri substituiți, conduc la 2-alcoxidihidropirani prin hidroliza cărora se obține aldehida glutarică:



Reacția se pretează la multe variații, ducând la diverși compuși δ -dicarbonilici.

— Aldehida glutarică se obține prin deschiderea nucleului piridiniu N-substituit cu grupări atrăgătoare de electroni:



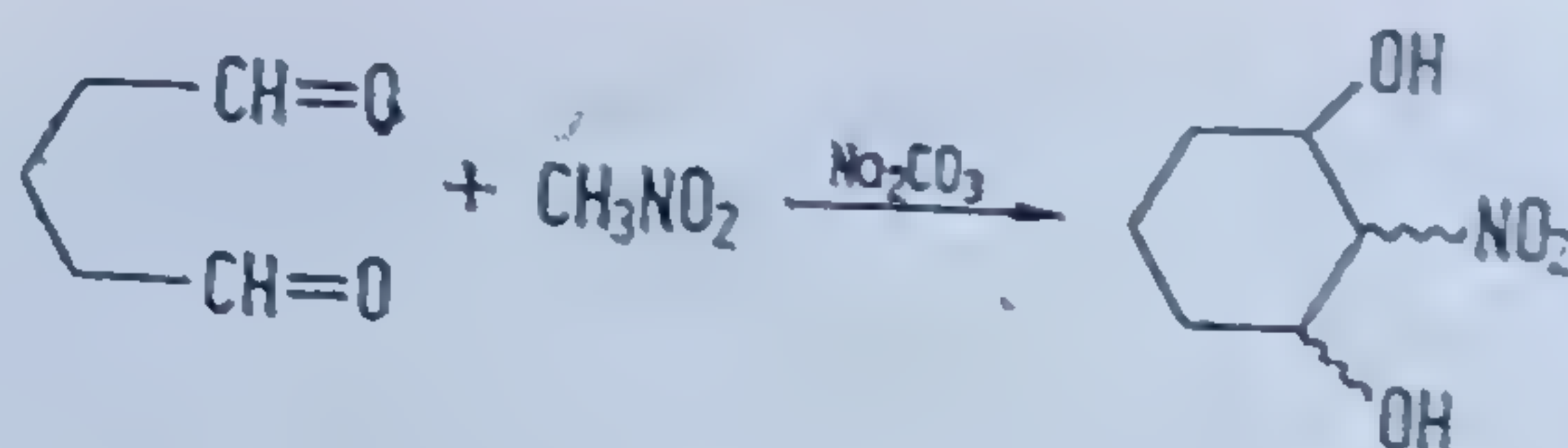
Aldehida glutarică se izolează și conservă ca dianil sau ca sare de sodiu fiind utilizată în sinteza unor coloranți cianinici.

Proprietăți

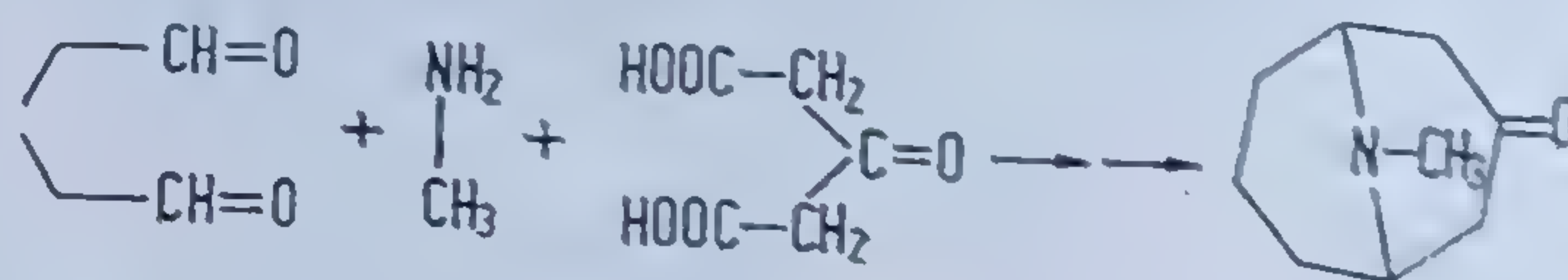
Și la acești compuși sînt interesante reacțiile de ciclizare la compuși carbo- și heterociclici.

1) δ -Dicetonele alifatică se condensează în mediu bazic la ciclohexen-2-one.

2) Aldehida glutarică se condensează cu nitrometan, de asemenea în mediu bazic:

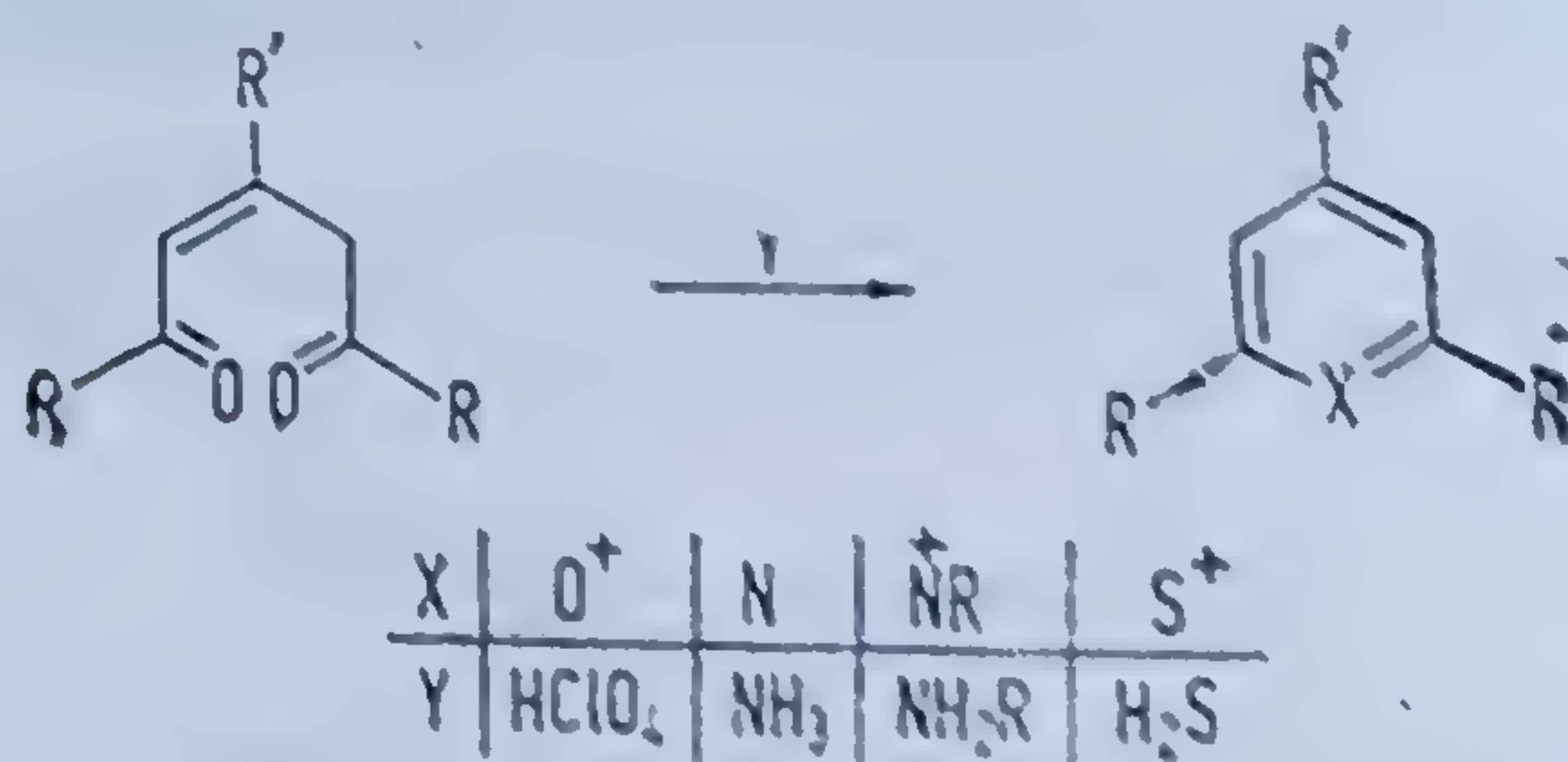


3) O sinteză clasică a pseudopelletierinei (Robinson) constă în condensarea aldehidei glutarice printr-o dublă reacție Mannich cu acid 5-cetolutaric:



4) Condensări la compuși heterociclici hexaatomici

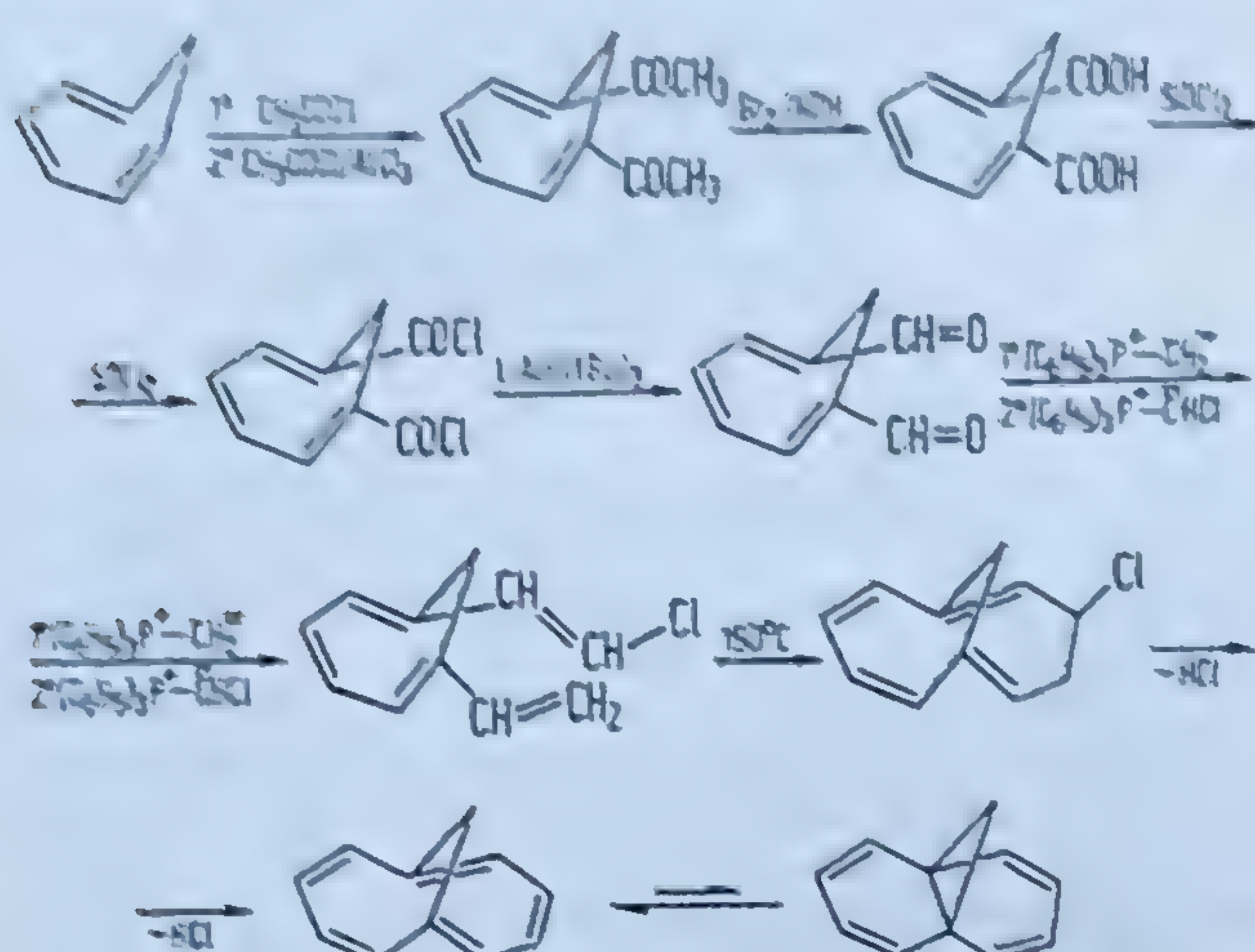
Compușii δ -dicarbonilici nesaturați de genul aldehidei glutarice sau acele rezultate din diacilarea olefinelor se ciclizează ușor la compuși aromatici heterociclici:



C. δ -d. saturați suferă condensări similare, dar pentru a se aromatiza este necesară prezența unui oxidant.

5) 1,5-Dialdehidele ciclice servesc la sinteza anulenelor aromatice cu punte metilenică (v. Anulene). Plecînd de la cicloheptatrienă se obține printr-o dublă acilare, urmată de degradare haloformă și reducere, 1,3,5-cicloheptatrien-1,6-dicarbaldhidă (homoftaldialdehidă). Cu ajutorul a două reacții Wittig folosind metilen-trifenilfosforan și apoi cloro-metilen-trifenilfosforan, homoftaldialdehida duce la un cloro-

derivat care suferă o ciclizare intramoleculară urmată de dehidroclorurare:



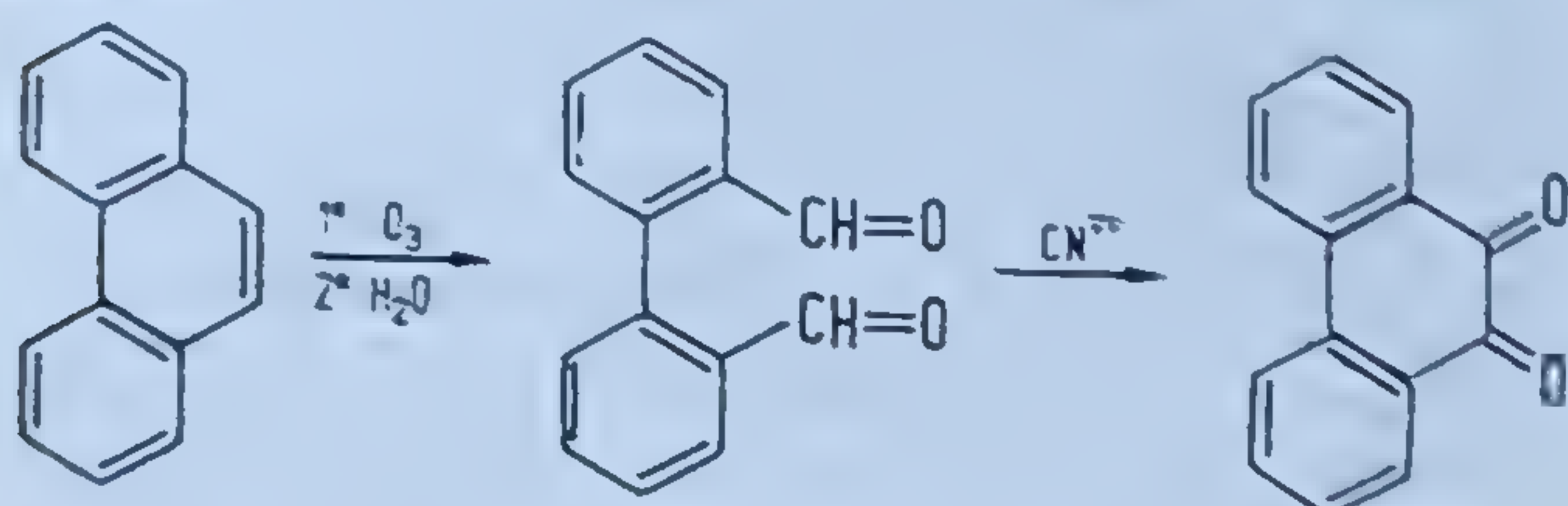
Metoda a putut fi extinsă (E. Vogel și colab.) la anulene cu 14, 18 și 22 atomi; în toate cazurile, intermediarii au fost 1,5-dialdehide, iar secvența de reacții este: a) olefinare (prin reacții Wittig), b) ciclizare, c) dehidroclorurare. Dialdehida se obține din anulena cu punte prin: a) diacetilare, b) reacție haloformă, c) transformare în clorură acidă, d) reducere cu hidruri complexe.



În cazul acestor „homologi” iau naștere și stereoisomeri.

ALTE DIALDEHIDE ȘI DICETONE

Dialdehidele din seria aromatică se obțin prin metode clasice ca ozonoliza. De exemplu, din fenantren rezultă o 1,6-dialdehidă:



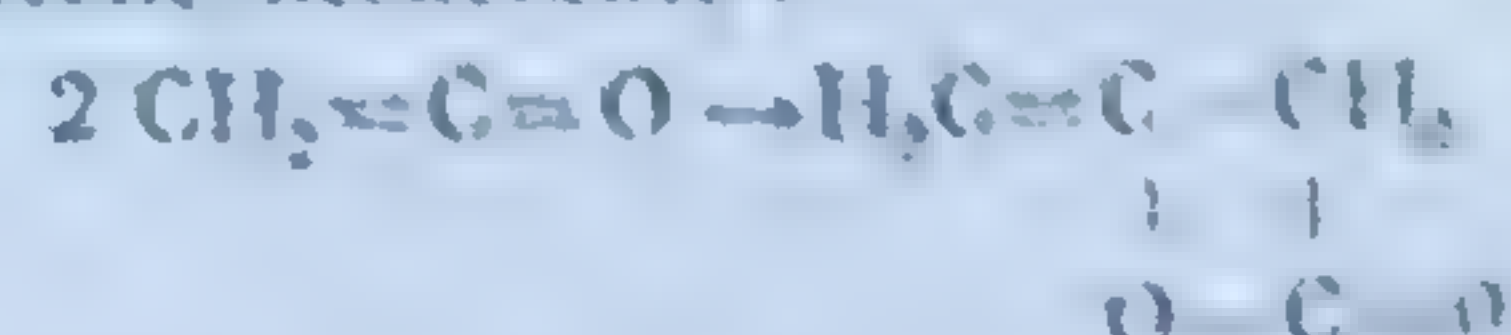
Aceasta datorită apropierii în spațiu a grupelor formil, prezintă unele reacții interesante. Ea dă o condensare benzoinică intramoleculară, iar intermediarul se oxidează la aer imediat la fenantrenochinonă. Sin. *Ceto-aldehide*, *Dialdehide*, *Dicetone*. V. *Acetilacetona*, *Cetoesteri*, *Diacetil*, *Glioaxal*, *Aldehyde*, *Cetone*.

Bibl.: Barton, D. H. R., (editor), *Comprehensive Organic Chemistry*, vol. I și III, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1979; Nenitescu, C. D., *Chimie Organică*, vol. I și II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980; Pine, S. H., Hendrickson, J. B., Cram, D. J. și Hammond, C. S., *Organic Chemistry*, ed. 4, Ed. Mc Graw-Hill, New York, 1980; Newkome, G. R. și Paudler, W. W., *Contemporary Heterocyclic Chemistry, Syntheses, Reactions and Applications*, Wiley, New York, 1982.

DICARBOXILICI, ACIZI ~ v. ACIZI CARBOXILICI, CARBOXIL

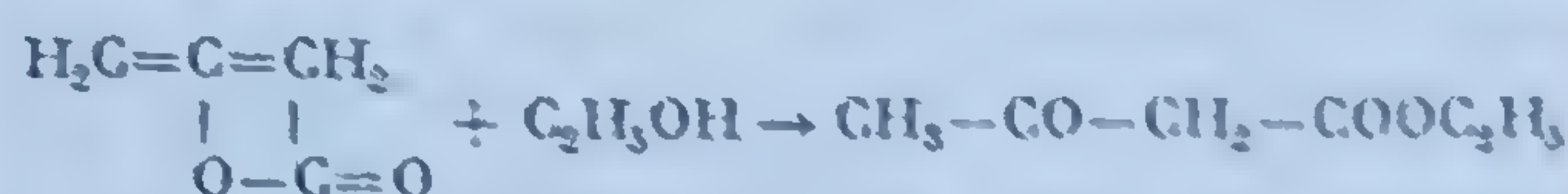
DICETENĂ, $C_8H_6O_2$, masa mol. 84,04, dimerul cetenei ($CH_2=C=O$). În stare pură d. este un lichid incolor. mobil, mirositor și foarte lacrimogen, cu p.t. $-0,5^\circ C$, p.f. $127^\circ C$

(1 bar), $69...71^\circ C$ (13 mbar), n_D^{20} 1,4379. D. este insolubilă în apă, puțin solubilă în hidrocarburi, solubilă în cetone, esteri și anhidridă acetică. Se obține prin dimerizarea cetenei (provenită de la piroliza acetonei sau acidului acetic) și are structura unei β -lactone nesaturate:



Dimerizarea poate fi condusă prin absorbția cetenei într-un solvent din care se distilă d. formată, sau direct prin absorbție în mediul de reacție. Sinteza se realizează în sistem continuu. Procedeele industriale de fabricare a d. se deosebesc prin modul de realizare a absorbției: în vacuum sub o presiune de 200–300 mbar sau la presiune normală. Comună ambelor procese este pompa cu inel de lichid care face circulația fluxului gazos cu conținut de cetene, absorbția în solvent făcându-se pe aspirația pompei (procedeu în vacuum) sau pe refulare (procedeu la presiune normală). Absorbția se realizează în coloane sau direct în pompa cu inel de lichid urmată de o staționare a soluției pentru definitivarea dimerizării. D. brută conține 8–10% polimeri superiori și câteva procente de anhidridă acetică. În funcție de utilizări poate fi distilată în vid, ajungând la o concentrație de 99%. D. foarte pură se obține prin cristalizare. Reacția de dimerizare a cetenei la d. este reversibilă: prin încălzire d. generează cetene, iar în condiții deosebite piroliza conduce la dioxid de carbon și alene. D. polimerizează încet la temperatura obișnuită, iar în cataliză acidă sau bazică repede, dând polimeri superiori.

Reacții importante ale d. se bazează pe deschiderea ciclului β -lactonic la tratare cu substanțe cu hidrogen activ ca alcooli, mercaptani, amine, acizi carboxilici și apă când rezultă derivați ai acidului acetilacetic. Astfel, cu etanol rezultă acetilacetatul de etil:



Reacția d. cu hidrazinele constituie o importantă metodă de sinteză a pirazonelor. Cu halogenii d. formează halogenuri acide ale acizilor γ -halogenoacetilacetic. Aditia hidrogenului la dubla legătură conduce la β -butirolactonă:



Reactivitatea mare a d. face din aceasta un intermediar valoros în sinteza organică. Cea mai mare parte se folosește la sinteza esterilor acetilacetic. Se mai utilizează la sinteza acetilacetamidelor, a acetoacetilureei, a unor coloranți și pigmenți, a pesticidelor pe bază de carbamoil-propenilfosfați și a unor medicamente. Din derivații clorurați ai d. se obțin esterii acidului γ -cloroacetilacetic, care sînt intermediari pentru polimeri și coloranți chinhidronici.

DICETONE, DICARBOXILICI, COMPUȘI ~

DICIANAT, $(OCN)_2$, pseudohalogen cu proprietăți intermediare între fluor și clor. Structura moleculei atestă existența a două forme tautomere:



D. se obține tratând cianatul de argint cu iod, în mediu de tetraclorură de carbon:



Substanță gazoasă la temperatura camerei, d. se solidifică la $-12^\circ C$. Din punct de vedere chimic se aseamănă cu halo-

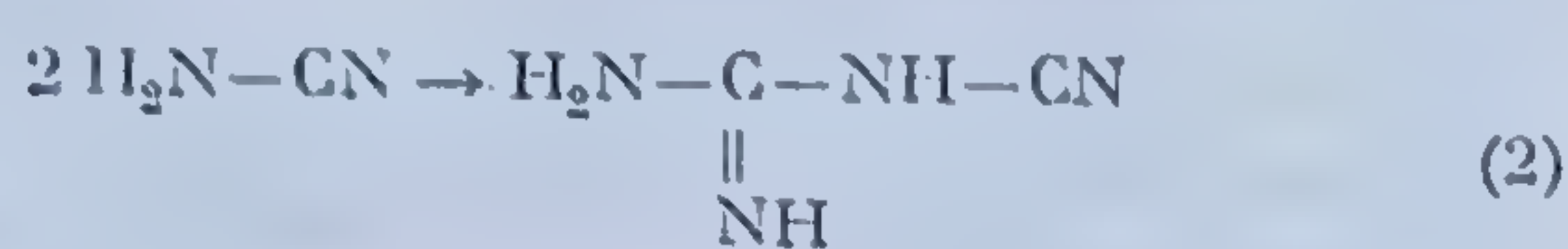
genii. Având proprietăți care îl situează între fluor și clor, reacționează cu iodurile punând în libertate iod :



Dizolvă metalele formind cianafi ($\text{M}^{\text{I}}\text{NCO}$). Asemănător cu halogenii, formează pseudohalogeni miești, cum sînt : cloro-cianatul $(\text{OCNCl})_2$ dimer, bromocianatul OCNBr și iodocianatul $(\text{OCNI})_2$ dimer. Sin. *Dioxician*

Bibl.: Mareu, Gh., Brezeanu, Maria, ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

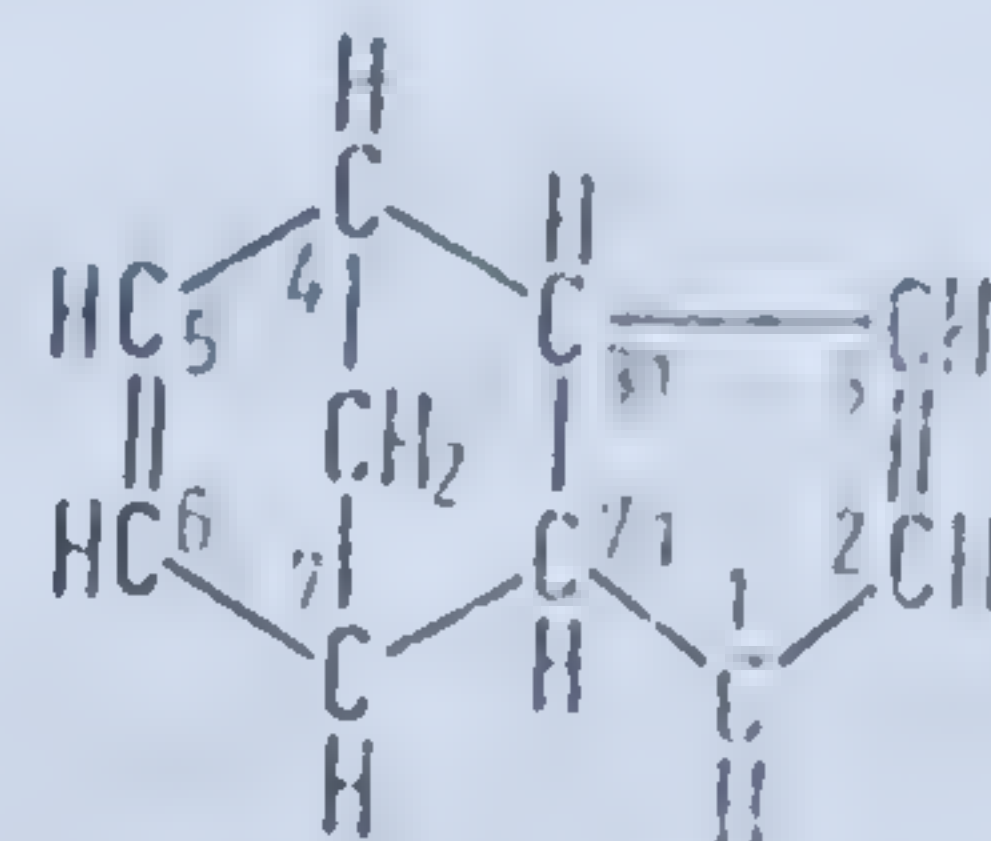
DICIANDIAMIDĂ, cianguanidină, $\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_4$, masă mol. 84,08, cristale prismatice incolore (sistemul monoclinic), p.t. 210...212°C, solubilitate (g/100 g solvent) la 20°C : 3,3 (apă), 0,76 (acetonă), 3,8 (metanol), 27,2 (dimetilformamidă); la 80°C : 42,4 (apă), 53,7 (dimetilformamidă), entalpie de formare 24,9 kJ/mol. **D.** este dimerul cianamidei și a fost descoperită de Beilstein și Geuther în 1858. **D.** se fabrică prin dimerizarea cianamidei, obținută la rîndul său prin tratarea cianamidei de calciu cu acizi. În acest scop se preferă acidul carbonic, carbonatul de calciu rezultat putînd fi ușor îndepărtat din mediul de reacție prin filtrare :



Reacția (1) decurge bine la pH 7—8, reacția (2) la pH 9,2—9,6. Viteza reacției de dimerizare crește cu temperatura, dar din punct de vedere practic este limitată la valoarea de 80°C, peste care cantitatea de produse secundare (cianurec, uree, amelină, amoniac, dioxid de carbon) crește prea mult, micșorînd selectivitatea procesului. În instalațiile industriale se folosesc reactoare tip coloană, în care cianamida de calciu împreună cu soluțiile mume recirculate reacționează cu dioxidul de carbon din gazele de ardere. Cianamida formată trece în soluție, iar carbonatul de calciu precipitat se îndepărtează prin filtrare sau centrifugare. Soluția de cianamidă se tratează cu hidroxid de sodiu pentru modificarea pH-ului cînd se formează **d.**, care se separă prin concentrare—cristalizare—centrifugare și, în final, se usucă. Soluția mumă se recirculă. **D.** este stabilă pînă la 170°C în aer, apoi se descompune violent cu formare de melamină (trimerul cianamidei) și produse triazinice insolubile. Are proprietăți amfotere. **D.** reacționează atît cu gruparea nitrilică, cît și cu cea guanidinică separat și împreună la cicluri s-triazinice. La încălzire cu amoniac sub presiune formează melamină. În reacțiile cu compusul 1,3-dicarbonilici (dicetone, esterii malonic) rezultă derivați ai pirimidinei, respectiv ai acidului barbituric, utilizați ca intermedieri în industria de medicamente. **D.** este materia primă pentru obținerea melaminei, guanaminei și sărurilor de guanidiniu. Din **d.**, prin condensare cu formaldehidă, se obțin rășini, utilizate pentru impregnarea lemnului, hîrtiei, textilelor și plășilor. Rășinile pot fi diversificate prin modificare cu fenol, uree, anilină, utilizîndu-se, în special, ca auxiliari în industria ușoară pentru îmbunătățirea proprietăților produselor finite. **D.** se folosește ca înăritor în rășinile epoxidice și pentru stabilizarea polimerilor de vinil, a celulozel și a acetilcelulozel

DICICLOPENTADIENĂ, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, dimer al ciclopentadienei și forma sub care aceasta se comercializează, într-unele ciclopentadiena dimerizează chiar la temperatura camerei. **D.** există în două forme stereozomere : *endo* și *exo*. Produsul comercial este predominant izomerul *endo* (4,7-metano-3a,4,7,7a

tetrahidroinden) a cărui formulă structurală este



D. este un lichid cu miros de camfor, masa mol. 132,20 ; p.f. 172,8°C ; p.c. 32,5°C ; d 0,9773 g/ml ; indice de refracție la 35°C (n_D^{35}) : 1,5050 ; căldura de topire la 32,5°C : 15,835 kJ/kg ; căldura de vaporizare la 172,8°C : $321,8 \pm 9,5$ kJ/kg ; căldura specifică la 33°C : în stare gazoasă la 1 bar : 0,935 kJ/kgK, în stare lichidă 1,311 kJ/kgK ; căldura de ardere 44 170 kJ/kg ; presiunea de vapor, la 20°C, 4 mbar. Funcțiile de temperatură : pentru căldura de vaporizare $H_{v,T} = 359,2 - 0,084 T$, pentru căldura specifică a vaporilor la 1 bar $C_{p,v} = -1271,25 + 9,47075 T - 8,1773 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,13315 \cdot 10^{-6} T^3$, pentru căldura specifică a lichidului $C_{p,l} = -193,38 + 4,918 T$, pentru presiune de vapor $\log p = 4,6712 - 2056,49/T$. Dimerizarea ciclopentadienei este puternic exotermă (18 kcal/mol), iar viteza de dimerizare crește rapid cu temperatura. Într-un recipient închis dacă nu poate fi disipată căldura de reacție, odată cu creșterea temperaturii are loc și o creștere rapidă a presiunii, care poate duce la ruperea recipientului. Ciclopentadiena este foarte reactivă datorită celor două duble legături și a grupării metil active. Participă la reacții de adiție cu componentă dien, ca aproape toți compușii nesaturați (v. *Ciclopentadiena*). Prin încălzirea **d.** la temperaturi peste 100°C se obține tri-, tetra- și pentaciclopentadienă și, în final, un polimer amorf. **D.** poate fi ușor descompus în monomer în fază lichidă sau de vapor. În fază lichidă, descompunerea are loc la temperaturi de 170...200°C, într-un anumit timp. Distilînd **d.** într-o coloană la presiunea atmosferică și menținînd la virful coloanei 41...42°C, distilatul conține ciclopentadienă pură. Codimerii ciclopentadienei cu alte diolefine C_5 conținute în **d.** pură servesc ca solvenți pentru rășinile ce se formează în timpul descompunerii. În faza de vapor, descompunerea **d.** are loc la 300...400°C în fracțiuni de secundă. Ca agenți diluanți se folosesc : abur, hidrogen, azot sau metan. Conversia este de peste 90%. Se pot forma polimeri. Nu există un procedeu anume pentru fabricarea ciclopentadienei, respectiv a **d.**, ea rezultînd ca produs secundar al reacțiilor de descompunere termică. La cocsificarea cărbunilor, uleiul ușor și gazele de cocserie conțin ciclopentadienă și **d.** în cantități mici, din care acestea se pot separa. Sursa principală de ciclopentadienă o constituie în prezent fracția C_5 din benzina de piroliză a fracțiilor petroliere lichide. Raportată la cantitatea de etenă produsă prin piroliză, ciclopentadiena, respectiv dimerul acesteia, **d.**, reprezintă 2—4%. Cantitatea de ciclopentadienă crește odată cu creșterea severității de cracare și cu creșterea masei moleculare a fracțiilor petroliere supuse pirolizei (de la benzina la motorină). Benzina de piroliză conține atît ciclopentadienă, cît și **d.** În scopul recuperării ei este necesar să se separe mai întîi fracția C_5 din benzina de piroliză prin fracționare. Fracția C_5 se obține ca o fracție laterală, în timp ce la virful coloanei 1 se separă fracția C_4 în fază gazoasă. Fracția C_5 astfel separată este preîncălzită în prealabil pînă la 120...130°C și menținută la această temperatură timp de 1—3 h într-un vas de dimerizare unde ciclopentadiena conținută dimerizează. Separarea dimerului de produsul mai ușor din fracția C_5 (pentan, pentene, piperilene, izopren) se face prin fracționare într-o coloană 3. Produsul de la baza coloanei conține cea 60—70% gr. **d.** În vederea utilizării în diferite sinteze **d.** este purificată mai departe, tot prin fracționare. În final are loc monomerizarea **d.** prin distilare într-o coloană. Schema simplificată privind recuperarea **d.** din benzina de piroliză este prezentată în fig. 1. Datorită

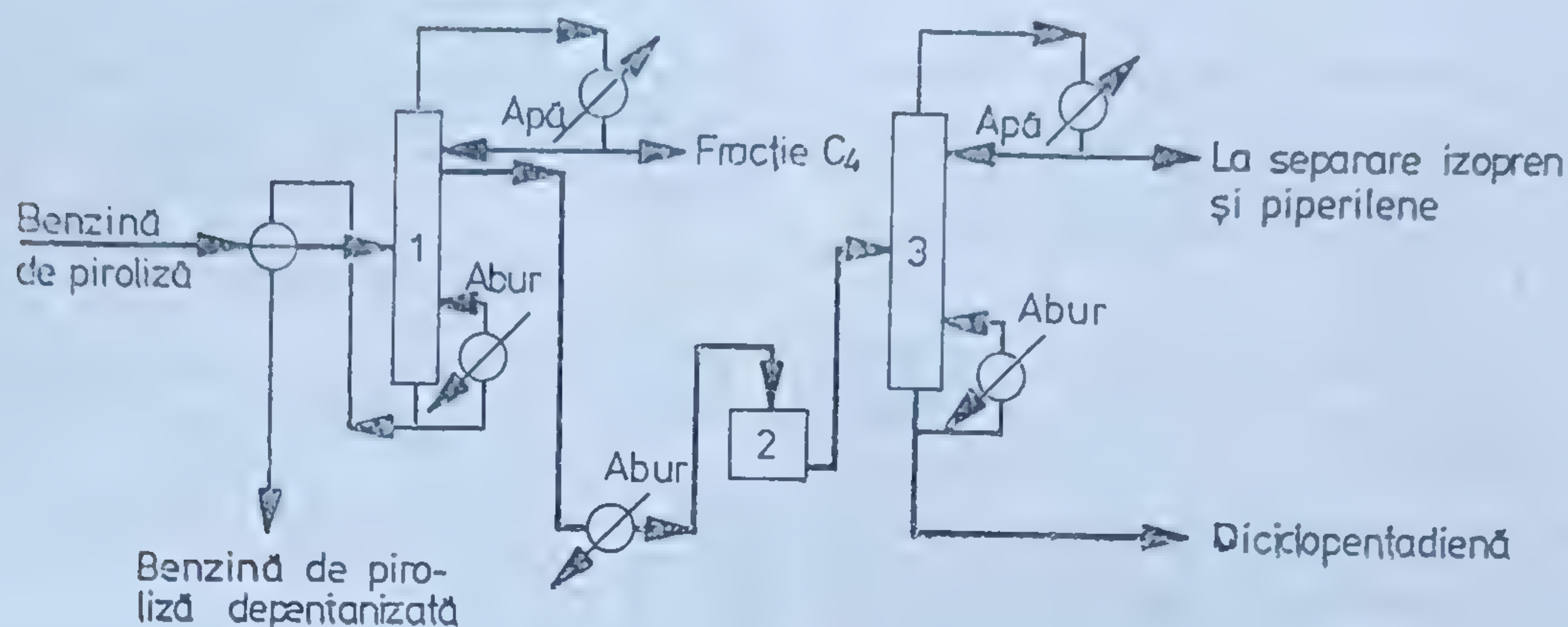


Fig. 1

faptului că ciclopentadiena dimerizează spontan, transportul și manipularea ei se fac în siguranță sub formă de dimer. Ciclopentadiena obținută prin descompunerea dimerului trebuie folosită imediat în reacție sau depozitată la temperatura de -20°C , pentru a preveni o dimerizare apreciabilă. În cazul în care monomerul trebuie depozitat un anumit timp, el trebuie protejat împotriva oxigenului cu o „pernă” de azot sau prin adăugarea unor inhibitori care să împiedice peroxidarea și formarea de polimeri. Ciclopentadiena reacționează spontan cu oxigenul formând produși de culoare brună, ce conțin peroxizi. Cele mai importante reacții la care participă ciclopentadiena sint reacțiile Diels-Alder, reacții de clorurare și hidrogenare selectivă (v. *Ciclopentadiena*). D. ca atare se folosește pentru producerea rășinilor sintetice pentru lacuri, emailuri, vopsele, adezivi. Derivate ale d. se folosesc ca intermediari pentru lichide hidraulice, plastifianți pentru PVC și celulozice, pesticide, parfumerie etc. D. este toxic moderat, iritant și narcotic. La administrare orală la șobolani DL_{50} este de 0,82 g/kg corp, iar la absorbție prin piele la iepuri DL_{50} este de 6,72 ml/kg. La o concentrație de 2000 ppm în aer șobolanii mor la o expunere de 4 ore. Din punct de vedere toxicologic acțiunea lui este asemănătoare cu cea a terpenelor. Concentrația maximă admisă în atmosfera de lucru este de 100 ppm. D. este perceptibilă prin miros la 20°C la 0,05 ppm vol., respectiv 0,3 mg/m³. Este inflamabilă la 41°C . Temperatura de aprindere este de 510°C .

Bibl.: Asinger, F., *Dic. Petrolchemische Industrie*, Akademik Verlag, Berlin, 1971; Cornils, B., Payer, R., *Chem. Zeitung*, 98, 1974; *Europ. Chem. News*, 25, 6, 1974; Măcriș, V., *Separarea gazelor de la piroliza hidrocarburilor*, Ed. Tehnică, București, 1981.

DICKIT, silicat bazic de aluminiu, $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, una din cele trei modificări monoclinice polimorfe ale unuia și aceluiași mineral, caolinitul. Structural se aseamănă cu acesta, fiind format din straturi hexagonale înelare, însă la d. în fiecare strat situat deasupra, hexagoanele au o orientare puțin schimbată. D. formează cristale mici lamelare, transparente, mai mult sau mai puțin bine dezvoltate, cu habitus hexagonal, cu un diametru de câteva zecimi de milimetru. Este incolor, iar în mase pulverulente este alb, uneori cu o nuanță brună-gălbui sau verzule, cu lucu stătos, duritate cea 1, clivaj perfect după (001), d 2,589. Prin încălzire la 540°C pierde apa. Se întinde în cavitățile geodelor ca mineral hidrotermal de temperaturi joase, deseori în asociație cu sulfurile, dolomitul,

fluorina etc., sub formă de cruste cristaline, sau în geodele de calcedonia.

DICLOROACETIC, ACID ~, $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{COOH}$, masa mol. 128,95, lichid incolor, puternic iritant, p.f. $19,4^{\circ}\text{C}$ (760 torr, ușoară descompunere), 102°C (20 torr), p.t. $13,5^{\circ}\text{C}$, d_4^{20} 1,6534, n_D^{20} 1,4658, este miscibil în orice proporție cu apa și cu mulți compuși organici, ca alcoolii metilic și etilic, eterul, cloroforul și benzenul. Este un acid mai tare decât acidul monocloroacetic (K_a $5 \cdot 10^{-2}$ la 18°C), având o comportare chimică similară acestuia. Cei doi atomi de clor sint ușor substituibili. Astfel, de exemplu, condensează cu compuși aromatici formând acizi diarilacetici. La hidroliză este mai stabil decât acidul monocloroacetic. Atacă metalele și cauciucul, mai ales în prezența apei și la temperaturi înalte. Acidul dicloroacetic se obține prin clorurarea acidului acetic. Amestecurile de acizi mono-, di- și tri-cloroacetic, obținute în mod obișnuit la clorurare, nu pot fi separate prin distilare fracționată datorită diferenței mici dintre punctele de fierbere ale acizilor triclوروacetic și dicloroacetic. Din amestecul sărurilor celor trei acizi clorurați sarea acidului dicloroacetic poate fi separată prin extracție cu apă, alcool sau amestec apă-alcool. La nivel industrial acidul dicloroacetic se obține prin clorurarea acidului acetic la temperaturi sub 110°C , până la obținerea unei soluții ce conține 70 % acid dicloroacetic, lipsită de acid monocloroacetic. Din aceasta, după decarboxilarea acidului triclوروacetic prin fierberea soluției apoase, se obține prin distilare acidul dicloroacetic 98 %. Hidroliza pentacloroetanului cu H_2SO_4 88–99 % conduce de asemenea la acid dicloroacetic cu un randament de 90 %. Oxidarea triclوروetenei cu oxigen conduce la clorură de dicloroacetic prin a cărei hidroliză se formează acidul dicloroacetic. Acidul mai poate fi obținut prin reducerea pe cale chimică (cu cupru în prezență de acid clorhidric) sau electrochimică a acidului triclوروacetic. La nivel de laborator se sintetizează cu randament bun (93 %) din hidrat de cloral și clorură de sodiu. Acidul dicloroacetic se folosește ca intermediar la producerea acidului glioxilic și în sinteza cloromicetinei. Ca atare se utilizează în tratamentul bolilor de piele, al hipertrofiei unghiilor și ca insecticid. Toxicitatea sa resorbtilă corespunde aproximativ celei a acidului acetic. Sărurile sint relativ puțin toxice (DL_{50} pentru șobolani per oral este de 3,3 g/kg). Concentrația maximă la locul de muncă este de 10 cm³/m³.

DICLOROBENZENI, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, masa mol. 147,01. Câteva proprietăți ale celor trei d. izomeri, o-, m- și p-d. sint menționate în tabelul 1. D. sint insolubili în apă, solubili în majoritatea solvenților organici.

Tabelul 1

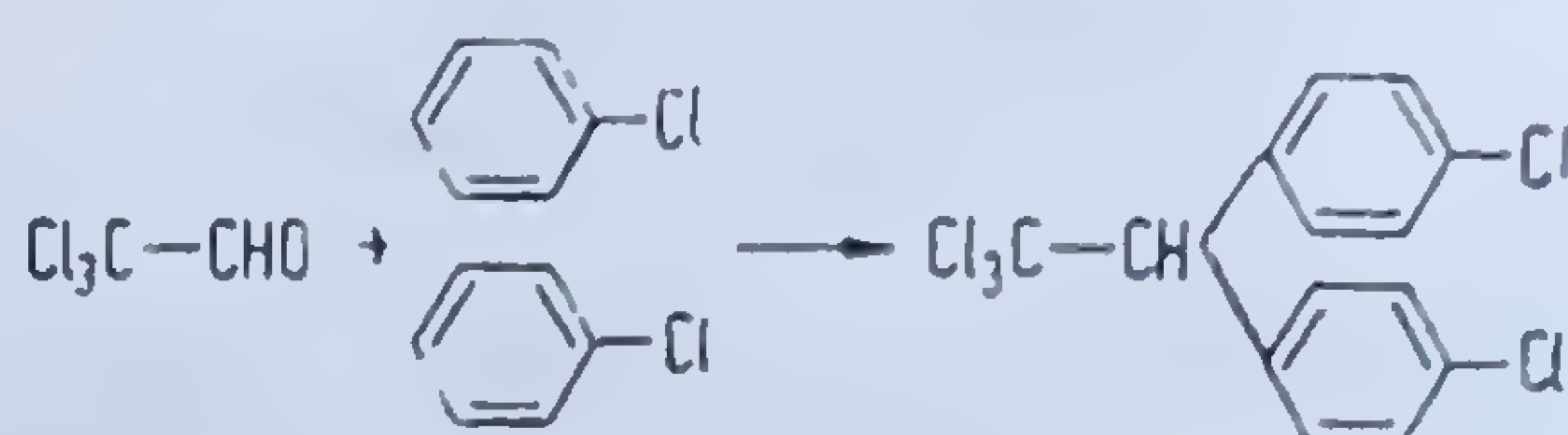
Proprietăți	<i>o</i> -dlbenzen	<i>m</i> -dlbenzen	<i>p</i> -dlbenzen
P.t., °C	-17	-21,7	53,1
P.f., °C (torr)	180,5(760) 86,0(18) 65,8(14)	173(760) 53(10)	174(760) 55(10)
d_4^{20}	1,3048	1,2884	1,5285
n_D^{20}	1,5515	1,5459	1,5285

o- și *p*-D. se obțin prin clorurarea benzenului în prezența unor catalizatori, ca FeCl_3 , AlCl_3 sau SbCl_5 . În industrie, clorurarea se efectuează în sistem continuu, în reactoare tip coloană în care se introduce benzen uscat conținând cca 0,2% FeCl_3 . Produsul rezultat conține în afara *o*- și *p*-d., benzen nereacționat, monoclorbenzen și produși de clorurare mai avansată. După neutralizare, prin spălare cu soluție de hidroxid de sodiu și apoi cu apă, anestecul este separat prin distilare. După distilarea benzenului și monoclorbenzenului rezultă o fracție ce conține cei doi izomeri. În blaz rămân produși de clorurare mai avansată. Separarea *o*- și *p*-d. nu reușește prin distilare fracționată datorită punctelor de fierbere prea apropiate; ea se realizează prin cristalizarea fracționată a *p*-d.

m-D. se poate obține prin izomerizarea *o*- sau *p*-d. la 100°C în prezență de AlCl_3 , sau din *m*-cloroanilină prin diazotare și înlocuirea grupei diazo cu clor prin reacția Sandmeyer. Reactivitatea atomilor de clor din d. este mică. Se cunosc o serie de reacții de substituție a clorului, dar acestea au loc numai în condiții drastice. Astfel, hidroliza *o*-d. are loc la 200°C sub presiune, în mediu alcalin, în prezența cuprului, și conduce la *o*-clorofenol și pirocatechină. Similar, din *p*-d. se formează hidrochinonă. Reacțiile tipice ale d. sînt cele de substituție aromatică. Astfel, d. pot fi clorurați (din *o*-d. se obține un amestec de 1,2,3- și 1,2,4-triclorobenzen, iar din *m*-d. și *p*-d., 1,2,4-triclorobenzen), nitrați și sulfonați. Prin sulfonarea *o*-d. se obține acidul 3,4-diclorobenzensulfonic, utilizat ca intermediar în industria coloranților. 2,5-Dicloronitrobenzenul, fabricat prin nitrarea *p*-d., este folosit ca insecticid, în special contra moliiilor. Eutecticul de *o*- și *p*-d. (ce conține cca 16% *p*-d.), rezultat în urma procesului de separare prin cristalizare a *p*-d., se utilizează ca atare ca solvent pentru rășini și lacuri, ca agent de degresare a suprafețelor metalice, ca agent de transfer termic și, în mică măsură ca insecticid. D. sînt substanțe toxice. Prin inhalare cronică au efecte asemănătoare substanțelor clorurate alifatic. Produc iritații ale pielii, iar la animale s-au observat leziuni ale ficatului. *p*-D. are efect dăunător asupra ochilor.

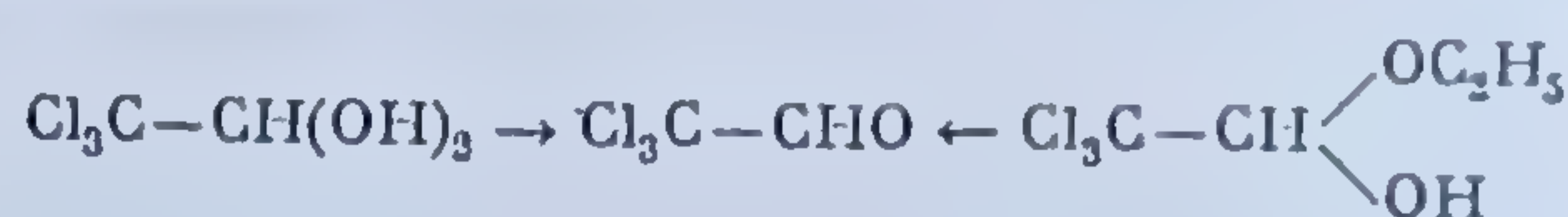
DICLORODIFENILTRICLOROETAN, 1,1,1-tricloro-2,2-bis-(4-clorofenil)-etan, denumire prescurtată DDT (reprezentînd litere semnificative ale denumirilor științifice), p.t. 110...110,5°C, poate fi distilat cu oarecare descompunere în vid (p.f. 185...187°C/0,5 torr) sau sublimat în vid (la 80°C/0,2-0,5 torr), d_{25}^4 1,62, este greu antrenabil cu vapori de apă, greu solubil în etanol anhidru, eter de petrol, ușor solubil în acetona, dioxan, ciclohexan, solubilitatea în apă la 18°C 0,001 g/1000 g. Produsul tehnic este în realitate un amestec format din trei izomeri. Produsul major, de obicei peste 90%, este format din izomerii *p*, *p'* și *o*, *p'* în raport 4 : 1. D. tehnic se prezintă sub forma unei pulberi albe-cenușii, ceroase, cu interval de înmulere variabil între 75...105°, în funcție de compoziția amestecului. D. a fost obținut pentru prima oară de chimistul austriac Othmar Zeldler în 1873 în cadrul unor lucrări în legătură cu produșii de condensare ai aldehydelor cu hidrocarburi aromatice. Timp de aproape 70 ani, derivații substituți ai difeniltricloroetanului au reprezentat exemple ale extinderii reacției de condensare a compușilor carbonilici

cu hidrocarburi, descoperită de Bayer, fără a li se bănuia calitățile de insecticide de contact, descoperite abia în 1939 la d. de către chimistul elvețian Paul Müller, descoperire pentru care i s-a decernat Premiul Nobel în 1948. La baza metodelor de preparare a d. stă reacția clasică a lui Zeidler de condensare a cloralului cu clorobenzen, în prezență de acid sulfuric în exces :

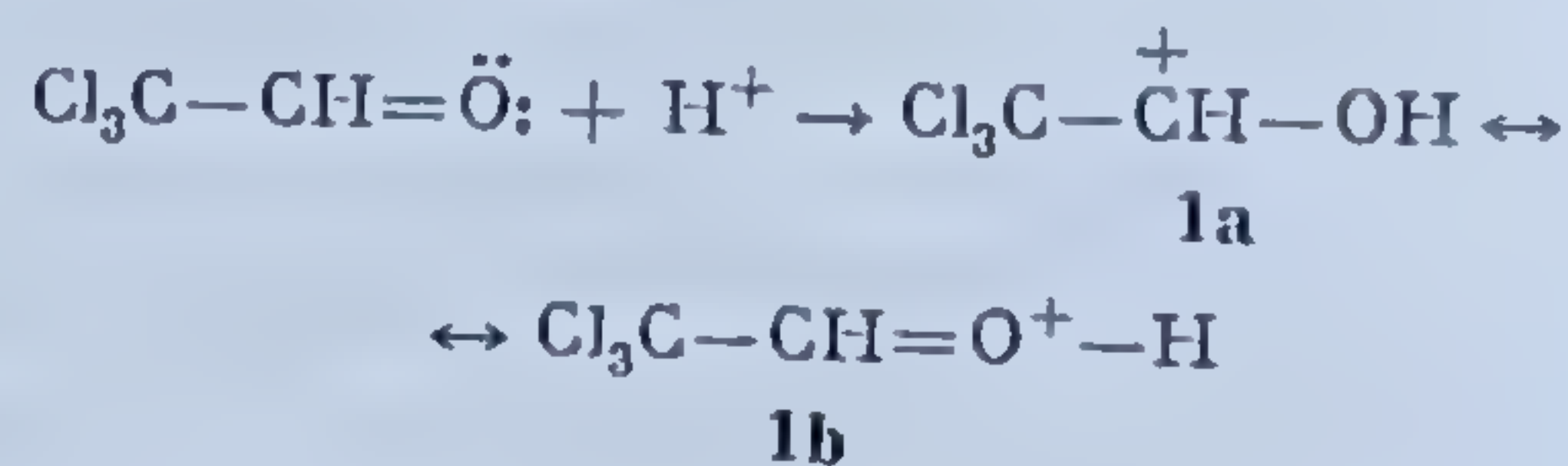


După separare de acidul sulfuric și prelucrări corespunzătoare în vederea purificării și uscării (fig. 1), se obține d. cu randament de peste 95 %.

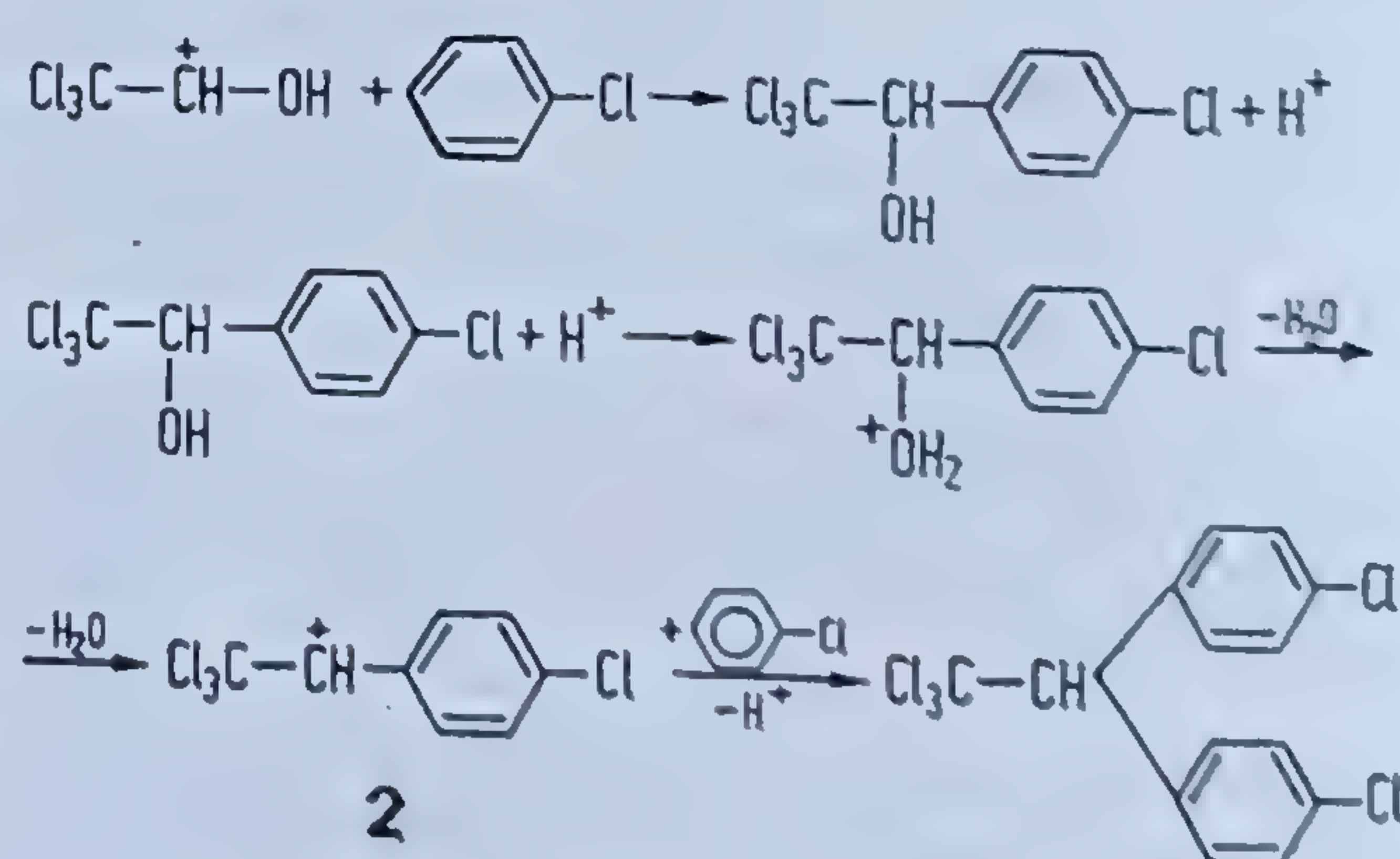
În loc de cloral se poate utiliza hidrat de cloral sau acetalul cloralului. Acestea, în prezența acidului sulfuric, se transformă în cloral :



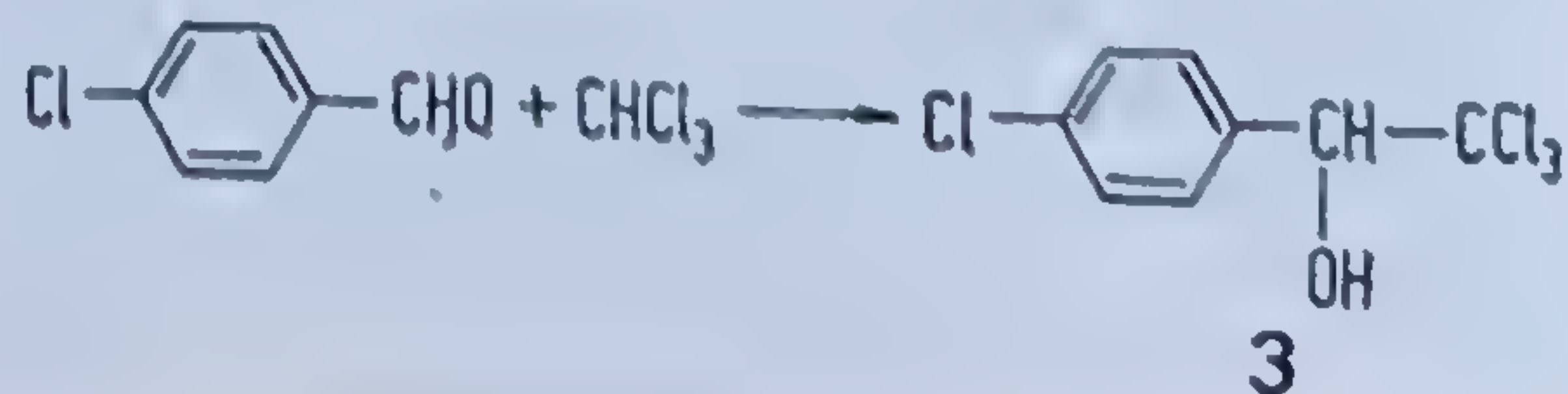
Ca agenți de condensare se pot folosi, în afară de acidul sulfuric concentrat, acidul sulfuric fumans cu 5-20% SO_3 sau acid clorsulfonic. Condensarea cloralului cu clorobenzen în prezență de acizi are un mecanism ionic și decurge după schema clasică a substituției electofile. Acidul are rolul de a genera reactantul electofil :



Prin fixarea protonului la grupa carbonil rezultă ionul 1, stabilizat prin conjugare. Carbocationul 1 reacționează cu compusul aromatic formînd *p*-clorofeniltricloroetanol. Acesta din urmă, în prezența agentului de condensare acid, formează cationul 2, care reacționează cu al doilea mol de clorobenzen formînd d. :



O metodă de laborator pentru sinteza d. se bazează pe condensarea *p*-clorobenzaldehidei cu cloroform, în prezență de baze. Rezultă alcoolul 3 (intermediar în condensarea clasică dintre cloral și clorobenzen) :



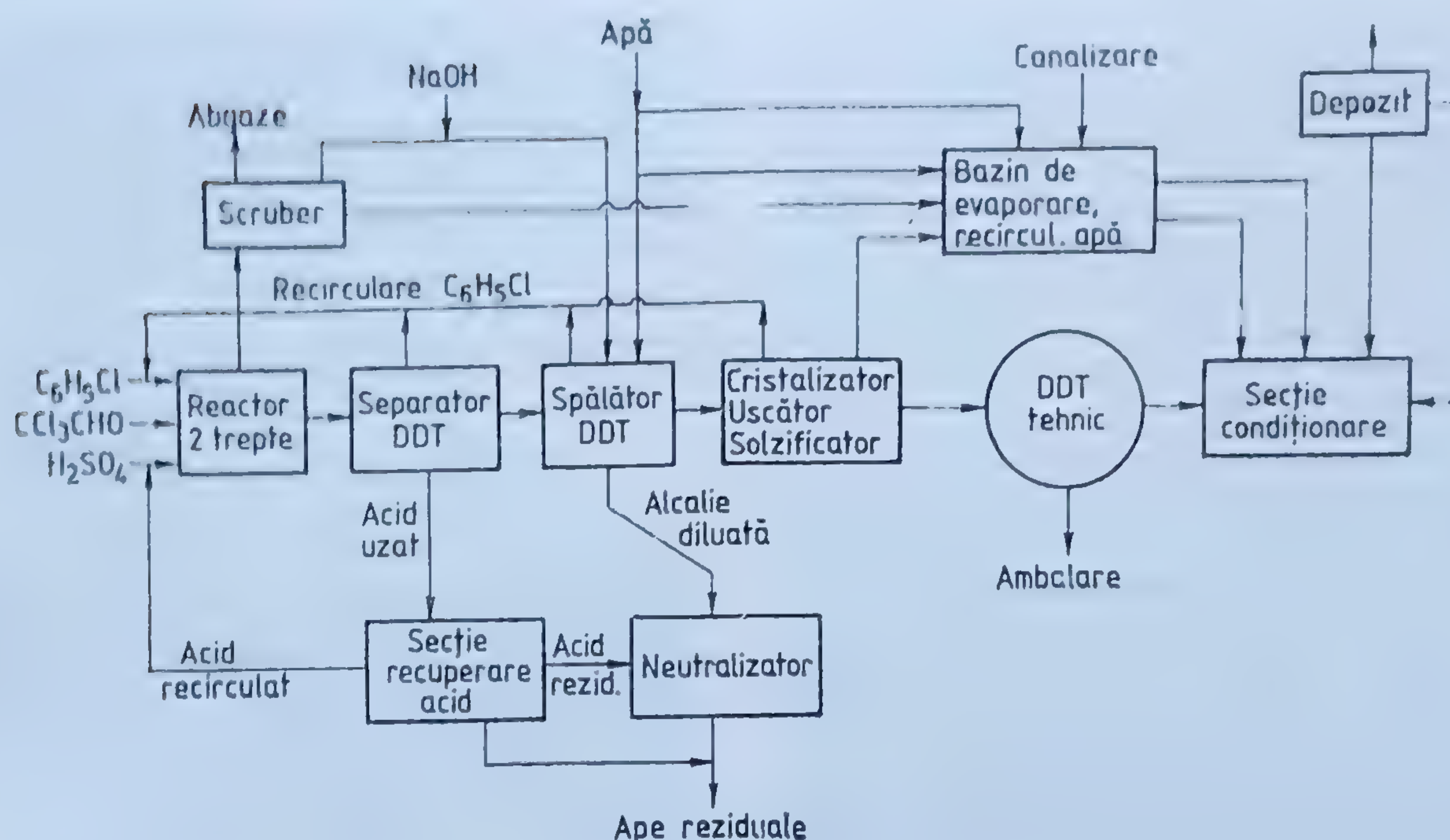


Fig. 1

În continuare, prin tratarea acestui alcool în prezență de acid cu clorobenzen, se obține d.

D. este un insecticid de contact și de ingestie, cu acțiune de șoc slabă. Pătrunderea sa în corpul insectelor are loc prin zonele cu conținut de lipide ridicat, deoarece produsul este liposolubil. Solubilitatea în grăsimi a d. se atribuie grupării trichlorometil. DDT-ul se condiționează ca pulberi umectabile (50—80%), emulsii apoase, concentrate emulsionabile (25—30%), soluții în dizolvanți organici (inclusiv pentru stropit cu volum redus și ultraredus), aerosoli, granule (1—10%), pulberi de prăfuit (1—20%) și altele. DDT-ul a avut multiple utilizări în agricultură (pomicultură, viticultură, legumicultură, plante tehnice, ș.a.), sectorul igienico-sanitar și silvicultură, fiind folosit pentru combaterea unui număr mare de dăunători. În prezent folosirea DDT-ului este în continuă restrângere. Se mai utilizează în domeniul sănătății publice pentru combaterea malariei și, din ce în ce mai puțin, în agricultură. În majoritatea țărilor a fost interzis, ca urmare a persistenței mari a acestui produs, ceea ce duce la reziduuri în sol, apă și produse alimentare, precum și la dezechilibrarea agrobio-cenozelor. DDT-ul este un produs cu toxicitate ridicată pentru om; doza toxică orală este de 10—15 mg/kg, iar cea mortală de 70—85 mg/kg. DL_{50} la șobolani este de 250 mg/kg pentru produsul pur și de 113 mg/kg pentru produsul tehnic. Concentrația limită admisibilă în aerul din zona de lucru este de 0,1 mg/m³, iar în apă de 0,1 mg/l. Toleranța pe legume și fructe este 0,5 mg/kg; în ișiuri 0,7 mg/kg; în carne, lapte, ouă, unt etc. nu este permis. Sin. DDT

Bibl.: Zeldler, O., *Inaugural Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Strassburg*, 1873; Baeyer, A., Zeldler, O., Weller, J., Fischer, P., Jüger, E., TerMeer, E., Hemilian, W., Fischer, E., *Ber. dtsh. chem. Ges.* 7, 1181 (1874); Müller, P., *Bv. clv.* 226180 (1940), *Bv. germ.* 741061 (1943); Länger, P., Martin, H., Müller, P., *Helv. chim. Acta*, 27, 802 (1944); Forrest, J., Stephenson, O., Waters, W. A., *J. Chem. Soc.*, 1964, 333; Stulg, M., *Pesticides Process Encyclopedia*, Noyes D.C., 1977.

DICHLORODIMETILSILAN, $(CH_3)_2SiCl_2$, lichid, p.f. +70,2°C, p.t. -76°C, d_4^{20} 1,060, principalul intermediar

în sinteza ciclosiloxanilor și a polimerilor siliconici (uleiuri, cauciuc). Se prepară prin sinteză directă (la scară industrială) din clorură de metil și siliciu elementar, în prezența pulberii de cupru drept catalizator, la 350...500°C (sinteza Rochow). Se poate obține și prin reacția dintre tetraclorura de siliciu și clorura de metilmagneziu:



În ambele cazuri rezultă ca produși secundari clorotrimetilsilan, $(CH_3)_3SiCl$, și trichlorometilsilan, CH_3SiCl_3 , alături de alți produși, care se separă destul de greu, din cauza punctelor de fierbere apropiate. D. este un compus foarte reactiv, sensibil la umiditate. Hidrolizează ușor, cu formarea de dimetilsilandioli, $(CH_3)_2Si(OH)_2$, un compus greu de izolat pentru că suferă rapid reacții de policondensare (catalizate de urme de acizi sau baze) cu formare de ciclosiloxani $[(CH_3)_2SiO]_n$ ($n = 4, 5, 6, \dots$). Cu deficit de apă formează un amestec de α, ω -dicloropolidimetilsiloxani liniari, $Cl[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_2Cl$ ($n = 2, 3, 4, \dots$). D. reacționează cu mulți compuși care conțin hidrogen mobil (alcooli, fenoli, tioli, amoniac, amine etc.), înlocuind clorul prin grupările funcționale corespunzătoare.

Bibl.: Worhoeve, R. J. H., *Organsilanes. Precursors to Silicones*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1967; Haldue, I., Zuckerman, J.J., *Basic Organometallic Chemistry*, W. de Gruyter, Berlin, New York, 1985.

DICLOROETANI, $C_2H_4Cl_2$, masa mol. 98,97. Există doi d., izomeri de poziție.

1,1-Dicloroetanul, CH_3-CHCl_2 sau d. asimetric, este un lichid incolor, cu miros dulceag, p.t. -96,6°C, p.f. 57,3°C, d_4^{20} 1,1750 g/cm³, n_D^{20} 1,4104, căldura de ardere 267,1 kcal/mol, căldura specifică 0,33 cal/g. grd, limite de explozie în aer: inferioară 5,0, superioară 15,0% vol., ușor solubil în solvenți organici, solvent bun pentru multe substanțe organice. În stare pură este relativ stabil, chiar în prezența fierului. La încălzire pune în libertate acid clorhidric cu formare de clorură de vinil. Industrial 1,1-d. se obține prin adăugarea acidului clorhidric la clorura de vinil peste catalizatori de $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ anhidre sau săruri de mercur, în dicloroetan la 0°C sau în fază de vapor la 125°C. Se lucrează cu exces de

acid clorhidric astfel încât clorura de vinil să se consume în întregime, la ușoară suprapresiune (1–2 bar). Materiile prime trebuie să fie uscate. Hidroclorurarea decurge mai bine la temperaturi joase, pentru că se formează cantități mai mici de produși secundari. Aceste procese continue sînt îngreuiate de necesitatea îndepărtării catalizatorului datorită dezactivării lui treptate. Într-una dintre variantele tehnologice care elimină acest neajuns se lucrează astfel: într-un reactor tip coloană în care se află o suspensie de clorură ferică în d. se introduc cantități echimoleculare de acid clorhidric uscat și clorură de vinil. Se lucrează astfel încât clorura ferică să fie menținută în suspensie, dar să nu iasă pe la partea de sus a reactorului, odată cu d. format.

1,1-D. se poate obține și din acetilenă și acid clorhidric la temperatura camerei, folosind drept catalizator săruri de mercur (amestec $\text{HgCl}_2\text{--FeCl}_3$ sau $\text{HgCl}_2\text{--SbCl}_5$). Este folosit, de asemenea, procedeul de clorurare fără catalizator a amestecurilor etan–clorură de etil. Clorura de etil formată se reintroduce în reactor după separarea produșilor de reacție. În acest fel reacția se menține în limita temperaturilor admise, clorura de etil folosind drept diluant și preluind din căldura de reacție prin dehidroclorurarea sa parțială. Se lucrează la 370...430°C și 3–6 bar. Produsul de reacție conține 85% mol. 1,1-d., alături de 1,1,1-tricloroetan, clorură de vinil, 1,2-dicloroetan și etenă.

În laborator 1,1-d. se obține din acetaldehidă și pentaclorură de fosfor sau din clorură de vinil și acid clorhidric în cloroform sau tetraclorură de carbon, la temperaturi de 0...10°C, folosind drept catalizator AlCl_3 anhidru.

1,1-D. se folosește în cantități mari la obținerea 1,1,1-tricloroetanului. Este utilizat, de asemenea, ca agent de extracție în industriile alimentară, cauciucului și maselor plastice și la deparafinarea uleiurilor minerale.

1,2-Dicloroetanul, $\text{Cl--CH}_2\text{--CH}_2\text{--Cl}$, d. simetric, a fost descoperit în 1795 în Olanda și cunoscut sub numele de ulei olandez. Este un lichid incolor, cu miros asemănător cu al cloroformului, arde greu, p.t. –35,3°C, p.f. 83,5°C, d_4^{20} 1,257 g/cm³, n_D^{20} 1,4447, căldura de ardere 271 kcal/mol, căldura specifică 0,301 cal/g·grd, limite de explozie în aer: inferioară 6,2, superioară 16,9% vol., ușor solubil în solvenți organici. Este stabil în stare pură și uscată. Nu atacă fierul nici la temperatură înaltă, iar descompunerea în prezența luminii, aerului sau umezelii poate fi împiedicată prin adăugare de stabilizatori (alchilamine 0,1%).

Obținere. Industrial 1,2-d. se obține numai prin adiția clorului la etenă. Sînt folosite două procedee: clorurarea directă și oxiclururarea. La aceasta din urmă clorul necesar în reacția de adiție se obține prin oxidarea acidului clorhidric cu oxigen. Ambele procedee se folosesc în combinație cu procedeul de obținere a clorurii de vinil pentru a îmbunătăți bilanțul acidului clorhidric rezultat în urma producerii acesteia.

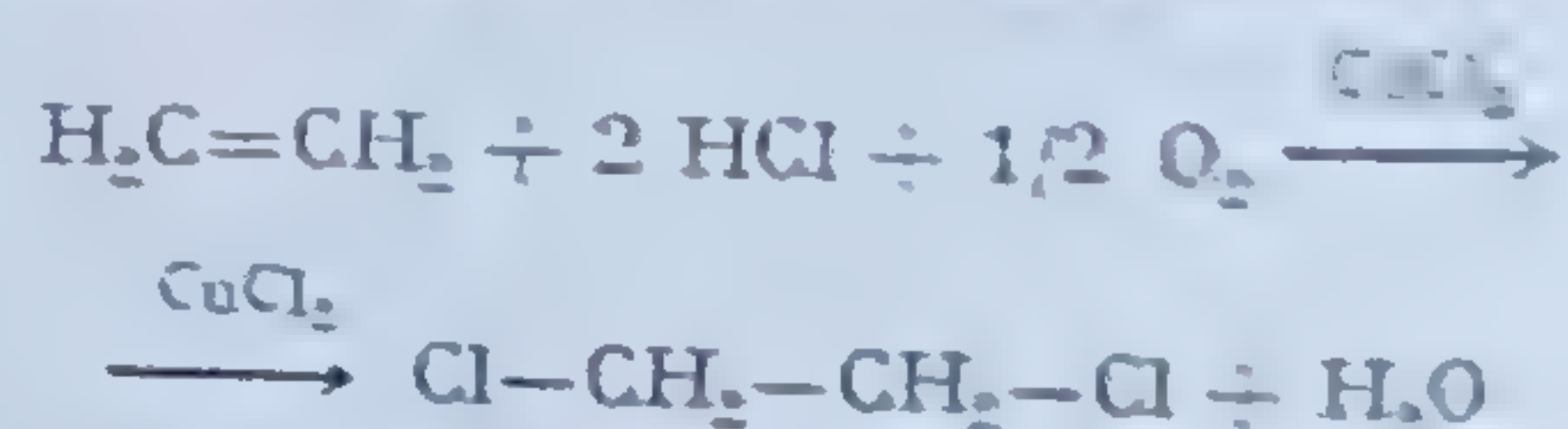
— **Clorurarea directă** se poate face fie în fază lichidă, fie în fază gazoasă. Datorită căldurii mari de reacție (52,8 kcal/mol) în fază lichidă reacția se face în d., iar în fază gazoasă în gaze de cracare cu conținut scăzut în etenă. Clorurarea în fază lichidă se face în instalații de capacitate mare, atingându-se randamente de 97–99% față de materiile prime. Drept catalizatori se folosesc FeCl_3 (sau mai recent SbCl_5) în suspensie. Viteza de clorurare este controlată de absorbția etenei. Se poate lucra în două moduri:

a) etena și clorul gazos se introduc în partea de jos a unui reactor-coloană în care se găsește o suspensie de FeCl_3 în d. Datorită căldurii de reacție 1,2-d. distilă din blaz și se condensează la vârful coloanei. Se lucrează la ușoară suprapresiune, astfel încât temperatura să se mențină în jur de 90°C;

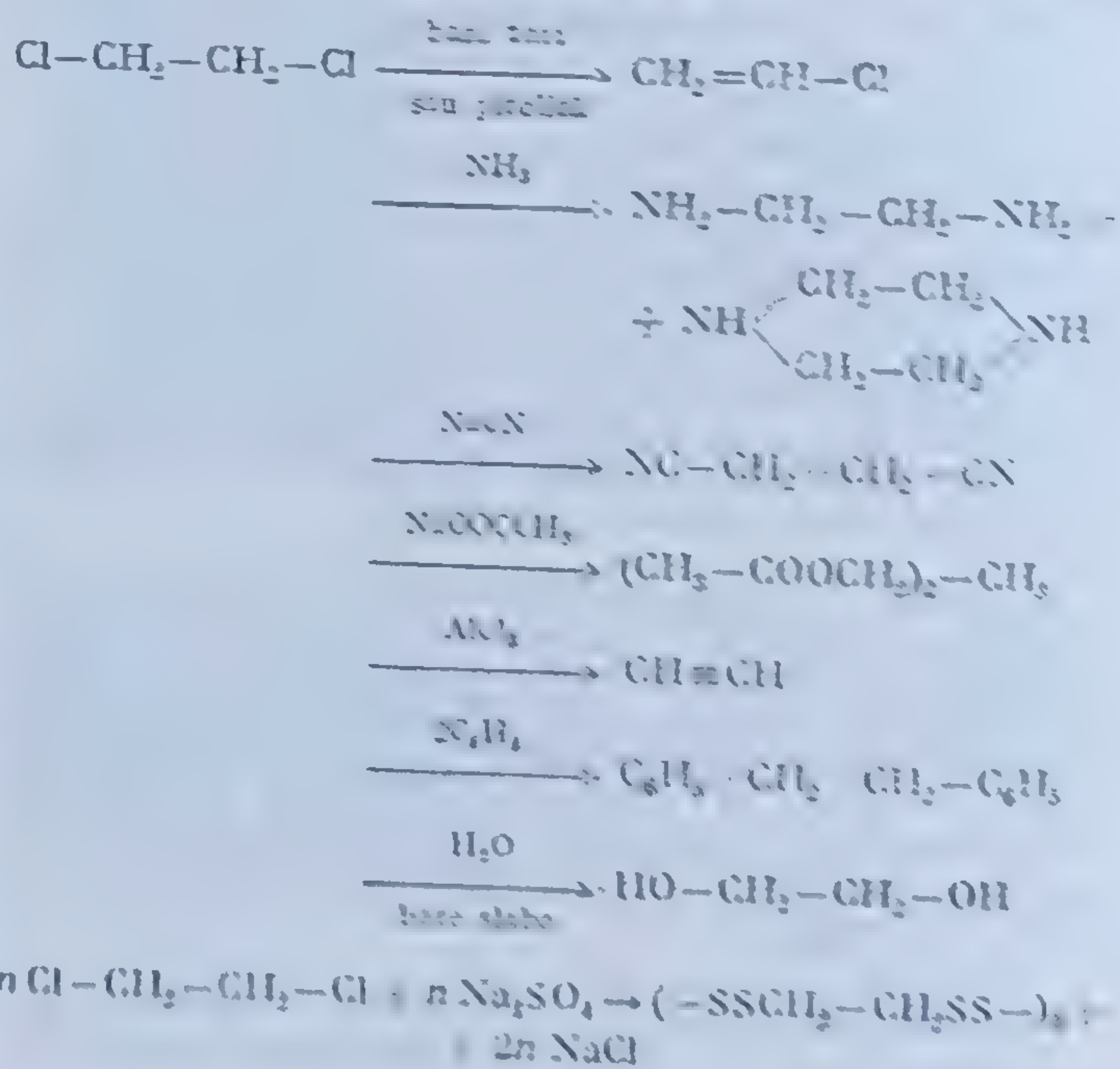
b) într-o a doua variantă se lucrează la temperaturi mai mici (30...60°C), pentru a micșora posibilitatea formării produșilor secundari. Produsul brut de reacție, ce se găsește în stare lichidă pe la partea de sus a turnului de reacție, trece într-un reactor secundar în care se adaugă etenă, pentru îndepărtarea clorului nereacționat. 1,2-D. se spală apoi de urmele de FeCl_3 , se distilă

și se usucă. În ultimul timp s-au găsit catalizatori mai selectivi pentru clorurarea etenei, ca de exemplu BaCl_2 , care elimină greutățile cauzate de formarea produșilor secundari de reacție. Clorurarea se conduce la 20...60°C într-un reactor tubular răcit. Produsul brut de reacție se condensează în coloană concentrată de catalizator, adunată în partea de jos a reactorului, este readusă în zona de reacție. Produsii secundari se formează în cantități minime, iar randamentele ating peste 99%. În fază gazoasă reacția are loc la 7–10 bar și 90...120°C, cu catalizator de FeCl_3 depus pe silicagel sau clorură de etil. Produșii secundari se formează în cantitate de sub 1%.

— **Oxiclorurarea** decurge după ecuația globală:



Reacția se poate realiza atât în fază gazoasă, cit și în fază lichidă. Pînă acum se aplică pe scară largă numai procedeul în fază gazoasă pentru care sînt necesare temperaturi de 200...300°C și presiuni de 3–10 bar. Procedeul în fază lichidă necesită temperaturi mai mici (170...190°C) și presiuni mai mari (15–20 bar). Randamentele în d. ating, în funcție de procedeu, 91–97%. Aproximativ 2–3% din etenă se oxidează. Drept catalizator se folosește CuCl_2 depusă pe silicagel sau alumină. Problema tehnică la procedeul în fază gazoasă este antrenarea catalizatorului datorită temperaturilor mari de reacție. De aceea s-au căutat adăosuri activante care să micșoreze temperatura de reacție și în felul acesta pierderea de cupru. În acest scop se folosesc amestecuri de KCl , sau alte cloruri de metale alcaline sau alcalino-pămîntoase, și CuCl_2 în cantități egale. Se folosesc reactoare în pat fluidizat sau în pat fix. La construcția reactorului trebuie avute în vedere următoarele aspecte: preluarea căldurii mari de reacție, pericolul de explozie a amestecului gazos la intrarea în reactor, amestecarea cit mai bună a reactanților. Reactorul în pat fluidizat este mai bun pentru că prin repartizarea uniformă a temperaturilor de reacție în patul fluidizat se evită pericolul supraîncălzirilor locale. 1,2-D. se poate obține și prin oxiclorurarea la temperaturi scăzute (150...250°C) a amestecului etan–clorură de etil. Procedeul nu se aplică industrial. 1,2-D. tehnic trebuie să conțină sub 0,02% apă și 0,001% acizi (HCl). Se stabilizează cu amine și se depozitează în recipiente de metal. Avînd doi atomi de clor reactivi, 1,2-d. este folosit în numeroase reacții de sinteză:



1,2-D. este cel mai răspândit derivat organic care se fabrică în cantități mari. Cea mai mare parte se folosește la fabricarea clorurii de vinil. Se obține din el de asemenea, etilen-clorură, clorură de viniliden (prin intermediul trichloroetanului) și alți derivați clorurați (tri- și per-cloroetenă). 1,2-D. se folosește ca agent de extracție și ca solvent, ca adăos în insecticide și în fungicide și ca insecticid și fungicid. 1,2-D. provoacă tulburări de vedere. Datorită pericolului de incendiu nu trebuie să ajungă în contact cu sodiul.

DICLOROETENE, dicloroetilene, compuși organici cu formula moleculară $C_2H_2Cl_2$.

1,1-Dicloroetena, 1,1-dicloroetilena, clorura de viniliden. Clorură de viniliden.

1,1-D. are doi izomeri, 1,2-dicloroetena apare ca diastereozomeri *Z* și *E* (*cis*, *trans*). Izomerul *cis* (*Z*) este un lichid incolor cu p.f. $-80^\circ C$ și p.t. $-80^\circ C$, d_4^{25} 1,2913, n_D^{25} 1,4519. Izomerul *trans* (*E*) este un lichid incolor, p.f. $48^\circ C$, p.t. $-30^\circ C$, d_4^{25} 1,2651, n_D^{25} 1,4499. 1,2-D. prezintă reacțiile normale ale unui derivat halogenat nesaturat: adăunează clor formând 1,1,2,2-tetrachloroetan, acidă acidului clorhidric, care are loc numai în prezența unor catalizatori electrolitici (de exemplu clorură de aluminiu), conduce la 1,1,2-trichloroetan; oxidarea poate avea loc în prezența catalizatorilor de acid sulfuric sau brom, conducând la clorură de cloroacetil; la tratarea cu o soluție alcoolică de hidroxid de potasiu are loc o dehidroclorurare normală, conducând la cloroacetilenă. Prin încălzire la $360^\circ C$ timp de 1 h. suferă o descompunere completă în carbon și acid clorhidric. Se poate aprinde, dar nu continuă să ardă dacă nu este încălzită. La un conținut de 9,7 — 12,8% în aer amestecul este exploziv. 1,2-D. poate fi oligomerizată (produsul principal este dimerul cu structură de 1,3,4,4-tetrachloro-1-butenă) la încălzirea, sub presiune, în prezența peroxidilor organici. 1,2-D. se obține industrial prin clorurarea acetilenei în soluție. În prezența unui catalizator de clorură ferică sau pentachlorură de etilă, controlând în mod adecvat raportul molar al reactanților. De asemenea, poate fi obținută printr-o dehalogenare pornind de la 1,1-2,2-tetrachloroetan care se tratează cu zinc sau fier, la încălzire cu abur viu. Produsul industrial este un amestec de izomeri *cis-trans* și este utilizat de obicei ca atare; prin rectificare în coloane eficiente se poate realiza separarea diastereozomerilor. Principalele utilizări ale 1,2-d. (ca izomeri separați sau amestec) sînt cele de solvent pentru plasturi, ceruri, cauciuc, acetat de celuloză, precum și pentru procese de extracție în tehnologia coloranților și cosmeticilor.

DICLOROFENOLI, $C_6H_4Cl_2O$, masa mol. 162,00. Se cunosc toți cei șase izomeri posibili ce diferă prin poziția atomilor de clor față de gruparea OH: 2,3-d., 2,4-d., 2,5-d., 2,6-d., 3,4-d. și 3,5-d. Cîteva proprietăți fizice ale d. izomeri sînt date în tabelul 1. D. sînt puțin solubili în apă. Cel mai important reprezentant al clasei este 2,4-d., care se produce la scară industrială. Se poate obține prin clorurarea fenolului topit la $80 \dots 100^\circ C$, cînd rezultă un randament de

80—90%, alături de 2,6-d. și trichlorofenoli. Clorurarea soluției apoase de fenol conduce, de asemenea, la 2,4-d. La clorurarea *o*- sau *p*-clorofenolului se formează 2,4-d. cu puritate mare. Industrial, 2,4-d. se obține prin topirea 1,2,4-trichlorobenzenului cu hidroxizi alcalini sau alcalino-pămîntoși, sau prin tratarea cu baze a hexachlorociclohexanului. Se folosesc în acest scop izomeri inactivi de la obținerea γ -hexachlorociclohexanului (insecticidul Lindan). Dezavantajul metodei îl constituie formarea secundară a dioxinelor, compuși cu toxicitate extremă față de mamifere (v. *Dioxine*).

2,4-D. poate fi clorurat la 2,4,6-trichlorofenol și nitrat, cînd se obține 2,4-dicloro-6-nitrofenolul. Prin reacția 2,4-d. (sub forma sării de sodiu) cu acidul cloroacetic se obține la scară industrială acidul 2,4-diclorofenoxiacetic, cunoscut sub denumirea de 2,4-d. și utilizat drept erbicid. 2,4-D. are o toxicitate moderată, avînd efect iritant asupra țesuturilor și mucoaselor. DL_{50} la șobolani este de 580 mg/kg, iar la șoareci este de 1625 mg/kg. Prin aplicarea cutanată, chiar intermitentă, la șoarece are efecte cancerigene.

DICLOROMETAN, clorură de metilen, compus organic cu formula CH_2Cl_2 .

Proprietăți fizice. D. este un lichid incolor cu p.f. $39,8^\circ C$ și p.t. $-96,7^\circ C$, d_4^{20} 1,326 n_D^{20} 1,4244, tensiune de vapori la $20^\circ C$. 355 torr, temperatura critică $245^\circ C$, presiunea critică 60,9 atm. D. este complet miscibil cu eterul și alcoolul etilic; solubilitatea în apă, la $25^\circ C$, 1,32 g/100 g solvent; solubilitatea apei în d. 0,198 g/100 g solvent. Formează amestecuri azeotrope binare cu apă, metanol, etanol avînd următoarele caracteristici:

Component	P.f., $^\circ C$	P.f. al azeotropului $^\circ C$	Conținut în diclorometan (% gr.)
apa	100,0	38,1	98,5
metanol	64,6	39,2	94,0
etanol	78,4	41,0	96,5

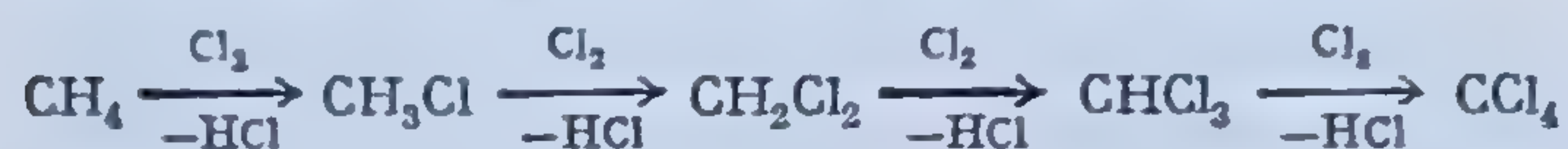
Proprietăți chimice. D. reacționează cu apa în fază de vapori la $460^\circ C$ în prezența unui catalizator de fosfat de staniu depus pe piatră ponce, formînd, cu un randament de 75%, formaldehidă. Același produs se obține și la hidroliza d. în fază lichidă, la $140 \dots 170^\circ C$, în vase închise. La temperaturi scăzute, d. formează cu apa un hidrat cristalizat stabil pînă la $+2^\circ C$. Sub acțiunea oxigenului d. se oxidează la fosgen; reacția poate avea loc cu conversii mici la $450^\circ C$, în prezența unui catalizator de oxid de cupru, sau cu randamente ridicate, sub acțiunea descărcărilor electrice difuze la o presiune de 1 torr. Din d. pot fi obținuți prin substituție alți derivați

Tabelul 1

Proprietăți	2,3-di-clorofenol	2,4-di-clorofenol	2,5-di-clorofenol	2,6-di-clorofenol	3,4-di-clorofenol	3,5-di-clorofenol
P.f., $^\circ C$	57	45	59	68	68	68
P.f., $^\circ C$ (torr)	—	210(760)	211(711)	219(740)	233(767)	233(757)
Formă cristalină (solvent)	— (benzen, ligroină)	ace (benzen)	prisme (benzen, eter de petrol)	ace (eter de petrol)	ace (benzen, eter de petrol)	prisme (eter de petrol)
Solubil în:	alcool, eter, benzen, ligroină	alcool, eter, benzen, clorotorm	alcool, eter, eter de petrol	alcool, eter, benzen, eter de petrol	alcool, eter	alcool, eter

halogenați: în prezența clorului, la temperaturi scăzute (-20°C) și sub acțiunea luminii solare sau artificiale se formează cloroform care conține cca 10% tetraclorură de carbon; clorurarea poate avea loc și termic, la temperaturi de $400\ldots 650^{\circ}\text{C}$; bromurarea în prezența aluminiului conduce la clorobromometan și dibromometan (bromură de metilen). La încălzire cu amoniac, în soluție alcoolică la $100\ldots 125^{\circ}\text{C}$, d. formează hexametilen tetramină, în timp ce în soluție apoasă, la 200°C , conduce la acid formic, metilamină și acid clorhidric. D. reacționează în condiții drastice cu oxidul de carbon: la 200°C și 900 atm, în prezența aluminiului, se obține clorura de cloracetil.

Obținere. D. este fabricat în cantități mari, fiind utilizat ca solvent, agent frigorific și de transfer de căldură. Principala metodă de fabricare constă în clorurarea directă a metanului sau a clorurii de metil, această reacție fiind cunoscută încă din 1840 (Regnault). Clorurarea metanului este o reacție cu mecanism radicalic, înăntuit, în care se formează succesiv toți compușii clorurați ai metanului:



Produsul de reacție conține deci întotdeauna în proporții variabile (dependente în principal de raportul molar metan:clor) d., alături de clorură de metil, cloroform, tetraclorură de carbon, acid clorhidric și eventual mici cantități de carbon format la temperaturi ridicate în reacția:



Separarea componentelor din produsul de reacție se realizează printr-o condensare, într-o instalație Linde, urmată de fracționarea prin rectificare a lichidului rezultat. Metanul necondensat se reintroduce în circuit. Sunt descrise mai multe variante ale acestui procedeu general, diferind prin pregătirea materiei prime și condițiile de reacție: temperatura, eventuala utilizare a unor catalizatori, compoziția amestecului de reacție. Drept materii prime se utilizează clor electrolitic și metan. Acesta din urmă se supune în prealabil unor operații de purificare, dar sint cunoscute și procedee de clorurare directă a metanului din surse naturale, fără purificare, precum și a metanului izolat din gaze de coșerie. În ceea ce privește reacția de clorurare, o influență majoră s-a dovedit a avea compoziția amestecului de reacție. Astfel, de exemplu, s-a arătat că se obțin randamente ridicate în d. prin trecerea printr-un reactor la $400\ldots 500^{\circ}\text{C}$, a unui amestec format din metan, clor și clorură de metil. La un raport molar al acestor reactanți de 2:1:1, produsul de reacție conține 80% d., 15% cloroform și 5% tetraclorură de carbon. Dacă amestecul de reacție conține numai metan și clor în raport molar 4:1, produsul de reacție conține aproape exclusiv clorură de metil și d. în proporții variind între 20–30% d. și 65–75% clorură de metil (procente molare). Într-un alt procedeu, amestecul de reacție este format din material recirculat (care conține 75–80% metan), metan proaspăt și clor, raportul molar metan:clor, astfel rezultat, fiind de 5:1. Temperatura de reacție este $380\ldots 410^{\circ}\text{C}$, iar amestecul rezultat din reacție este spălat cu apă, pentru îndepărtarea acidului clorhidric, și apoi răcit, pentru a separa produșii clorurați formați din clorură de metil (48%), d. (35%), cloroform (14%) și tetraclorură de carbon (3%). Aceste variante, implicând sau nu o recirculare totală sau parțială a clorurii de metil, ilustrează posibilitatea de operare a procesului în funcție de conjunctura comercială. Există în plus posibilitatea de utilizare ca materie primă pentru clorurare a clorurii de metil obținută din metanol. Viteza reacției de clorurare poate fi mult mărită prin plasarea în reacție a unei umpluturi de contact cu structură poroasă, care accelerează încălzirea reactanților. Creșterea vitezei de reacție se poate obține și prin acțiunea catalizatorilor de diferite tipuri: metale, halogenuri ale metalelor, materiale carbonace etc. Reacția poate fi inițiată și fotochimic.

Utilizări. D. este utilizat în cantități mari ca solvent. Având o tensiune superficială redusă și capacitate mare de umectare, d. acționează rapid asupra materialelor organice (uleiuri, grăsimi, ceruri, vopsele), pentru care este un excelent solvent. Punctul de fierbere scăzut, precum și stabilitatea în condițiile operației de antrenare cu vapori fac ca d. să poată fi ușor și complet îndepărtat după extracții, ceea ce determină utilizarea lui pentru extracția unor compuși care trebuie menajați termic (de exemplu, untul de cacao sau esențe de parfumuri). D. este un excelent solvent pentru deparafinarea uleiurilor, posedă o acțiune solvent-selectivă asupra diferitelor sorturi de acetat de celuloză, este util ca solvent pentru compuși macromoleculari, inclusiv pentru cauciuc, pentru degresarea suprafețelor metalice, curățire „uscată”, tehnologia lăinii etc. Importante utilizări are în tehnica frigului și ca agent transportor de căldură pentru temperaturi joase, răcirea metalelor (la $-73\ldots -84^{\circ}\text{C}$) pentru prelucrări și încercări speciale. Numeroasele utilizări ale d. sint facilitate de periclitarea redusă a acestui compus, comparativ cu alți solvenți: este practic neinflamabil la temperatura ordinară și neexplosiv; are toxicitatea cea mai scăzută printre derivații clorurați ai hidrocarburilor. Poate fi stocat și transportat în recipiente construiți din oricare metal uzual, față de care nu manifestă o acțiune corosivă până la 60°C , chiar în prezența aerului, apei și sub acțiunea luminii. Acțiunea oxidativă a aerului poate fi evitată prin adaosul unui inhibitor care stabilizează d. până la 120°C .

DICLOROPROPANI, compuși organici cu formula moleculară $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$. Sint posibili patru izomeri de poziție, toți fiind cunoscuți.

1,1-Dicloropropan, clorură de propiliden, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$, lichid incolor, p.f. $85\ldots 87^{\circ}\text{C}$, d_{20}^{20} 1,143. Reacționează cu pentaclorură de stibiu în cloroform pentru a forma 1,1,2-tricloropropan; sub acțiunea unei soluții alcoolice de hidroxid de potasiu conduce, prin eliminare de hidracid, la 1-cloropropenă; reducerea cu metale alcaline în amoniac lichid conduce la propan, alături de alți compuși. Se obține din aldehydă propionică și pentaclorură de fosfor.

1,2-Dicloropropan, clorură de propilen, $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, lichid incolor cu miros eterat, p.f. $96,3^{\circ}\text{C}$, d_{20}^{20} 1,1583, n_D^{20} 1,4340, viscozitate la 20°C , 0,88 cp. Este solubil în apă în proporții de 0,26% gr. și dizolvă apă în proporție de 0,05% gr.; este un foarte bun solvent pentru compuși organici. 1,2-D. prezintă reacțiile unui derivat halogenat cu reactivitate normală. În reacții de substituție pot fi înlocuiți ambii atomi de clor: prin încălzire cu acid iodhidric concentrat, în exces, la 150°C se formează 2-cloropropan; prin hidroliză în soluție apoasă la $210\ldots 220^{\circ}\text{C}$ rezultă aldehydă propionică și acetonă, ca produși de transformare ai propilenglicolului format intermediar. Încălzit la $60\ldots 70^{\circ}\text{C}$ cu o soluție alcoolică de hidroxid de potasiu formează un amestec de 1-cloropropenă cu puțină 2-cloropropenă. Prin clorurare cu pentaclorură de stibiu dă 1,1,2-tricloropropan, cu cloriod se obține un amestec de 1,2,2- și 1,2,3-tricloropropani, iar cu clor, în prezența clorurii de aluminiu, un amestec de 1,1,2- și 1,2,2-tricloropropani. 1,2-D. se obține prin clorurarea propenei în diferite condiții. Se obține împreună cu 1,3-dicloropropenă ca produs secundar la fabricarea clorurii de alil, prin clorurarea la temperatură înaltă a propenei. 1,2-D. este utilizat la scară industrială, singur sau în amestec cu alți compuși halogenați, în calitate de solvent pentru degresare, curățire chimică, extracția uleiurilor și grăsimilor, a acidului lactic, deparafinarea fracțiilor petroliere, ca pesticid și ca intermediar de sinteză.

1,3-Dicloropropan, $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, lichid incolor, p.f. 125°C , d_{20}^{20} 1,080, n_D^{20} 1,4362. La temperatura de 25°C , 100 g apă dizolvă 0,273 g 1,3-d. Reacționează cu o soluție alcoolică de hidroxid de potasiu formind 3-cloropropenă; în prezența pentaclorurii de stibiu, la 120°C , se clorează la 1,1,3-tricloropropan. Se poate obține din 1,3-dibromopropan, prin

tratare cu clorură mercurică sau cu pentaclorură de stibiu, sau din 1,3-propandiol, sub acțiunea acidului clorhidric concentrat, la 100°C. Rezultă, de asemenea, la clorurarea ciclopropanului și la tratarea trimetilen-oxidului cu pentaclorură de stibiu.

2,2-Dicloropropan, clorură de izopropiliden, $\text{CII}_3 - \text{CCl}_2 - \text{CH}_3$, lichid incolor, p.f. 69,7°C, d_{20}^{20} 1,0925, n_D^{20} 1,40932. Reacționează cu o soluție alcoolică de hidroxid de potasiu formînd înții 2-cloropropenă, care, în prezența unui exces de bază, se dehidroclorurează mai departe la alenă; prin încălzire într-un exces mare de apă la 160...180°C sau cu acid iodhidric la 130°C hidrolizează, formînd acetonă; cu o soluție alcoolică de tioacetat de sodiu formează tioacetona și alți produși; se clorurează la 1,2,2-tricloropropan în prezența pentaclorurii de stibiu. 2,2-D. se obține din acetonă și pentaclorură de fosfor. Se formează și în reacția de clorurare a 2-cloropropanului (alături de 1,2-dicloropropan) sau prin adiția acidului clorhidric la alenă, la rece.

DICROISM (bicromatism), proprietate a corpurilor anizotrope exprimînd dependența absorbției luminii de caracterul polarizării ei. D. se observă la substanțele cristaline anizotrope și la substanțele la care anizotropia este condiționată de acțiunea unor câmpuri de forțe (de natură elastică, fenomene electro-magneto-optice). D. (îndeaproape corelat cu birefringența corpurilor) se explică în cadrul teoriei dispersiei, prin dependența absorbției substanțelor de indicii lor de refracție. Deoarece absorbția radiației electromagnetice depinde de lungimea de undă a acesteia, substanțele dicroice prezintă, în lumina albă, culori diferite la observația făcută după direcții diferite. D. este larg folosit în realizarea dispozitivelor de polarizare. D. permite detectarea anizotropiei optice realizată printr-o parțială ordonare (orientare) a moleculelor în filme subțiri, la curgerea capilară și sub acțiunea câmpurilor electrice. Asemenea determinări au permis stabilirea configurației unor polipeptide, interacția unor molecule de coloranți cu acizii nucleici etc. D. circular v. *Rotație optică*

DICROMAȚI, săruri ale acidului dicromic de tipul $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, unde $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{Ag} \dots$ sau $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \dots$, substanțe cristaline printre care compuși de Na, K, Rb și Ba, cristalizează în sistemul monoclin, iar cei de K, Rb, Cs și Ag în sistemul triclin, compuși de K și Rb fiind dimorfi. Structura ionului $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ constă din doi tetraedri uniți printr-un atom comun de oxigen (fig. 1). D. sînt substanțe colorate

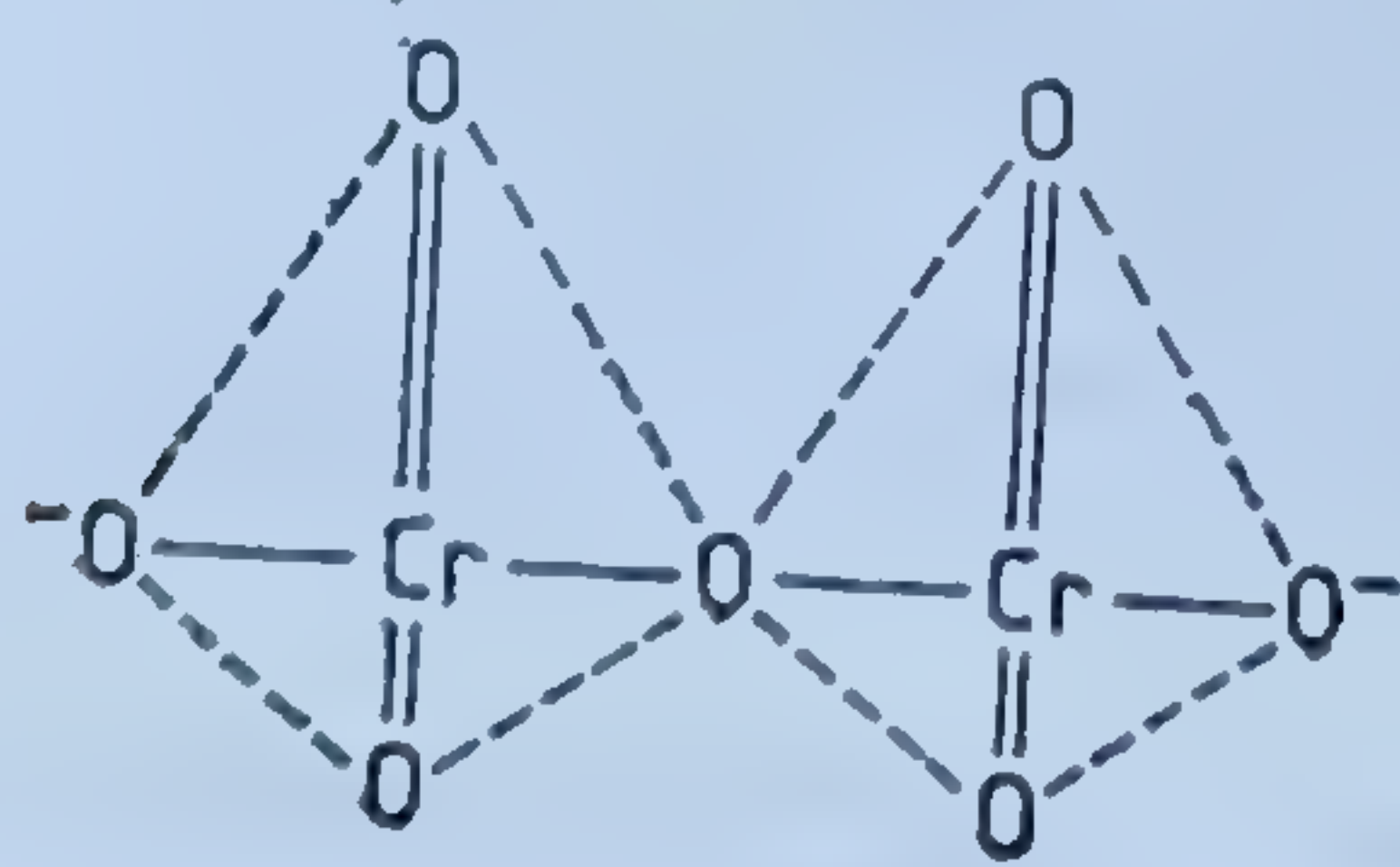
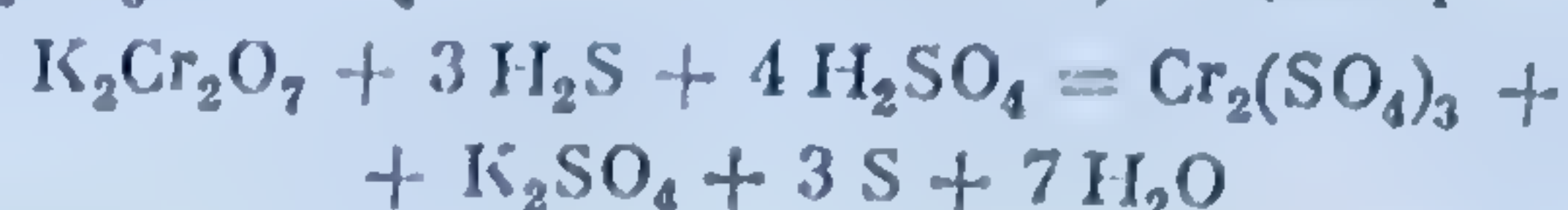


Fig. 1. Structura ionului dicromic $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

de la roșu (Na, K, Tl, Pb, Mn, Ag, Hg), la portocaliu (Mg, Ca), roșu-brun (Sr, Te), galben-portocaliu (Zn), brun (Ba), brun portocaliu (Cd), brun-negru (Li, Cu), compuși de Li, Na și Cu fiind delievescenți, iar cei de Zn higroscopici. În general, d. sînt substanțe solubile în apă, cu excepția celor de Ba, Tl(I) și Ag, foarte greu solubili. Compuși de Pb și Zn se descompun în apă, ultimul la cald. Soluțiile apoase, de culoare portocalie, toxice, reacționează acid și au caracter oxidant față de

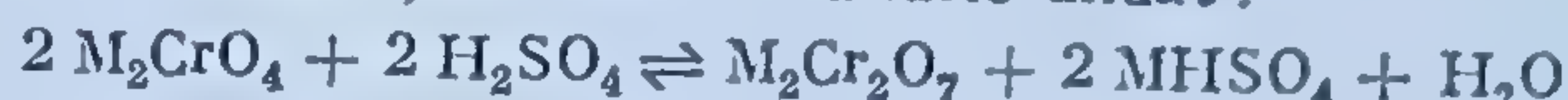
$\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{FeSO}_4$ etc. în mediu acid, de exemplu :



iar în mediu alcalin trec în cromăți de culoare galbenă :



D., mai ales d. de sodiu, se utilizează în cantități mari în diferite ramuri industriale, cum sînt industria pielăriei la tăbăcirea pieilor, în industria textilă ca mordanți la vopsirea și imprimarea țesăturilor. D. mai servește la fabricarea catalizatorilor, a unor pigmenți anorganici și coloranți organici, în industria grăsimilor, a chibriturilor, a hirtiei, în electrotehnica, în fotografie, în agrotehnică la tratarea semințelor și în alte ramuri industriale. D. se obțin prin tratarea soluțiilor apoase ale cromăților cu acid sulfuric diluat :



D. de sodiu, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, cristale monocline, roșii-portocalii, solubile în apă, greu solubile în alcool, d 2,52, se descompune la 400°C. Industrial se obține din cromit fin măcinat și amestecat cu carbonat de sodiu și cu calcar sau dolomit, care după prăjire oxidantă se transformă în cromat de sodiu (fig. 2) :

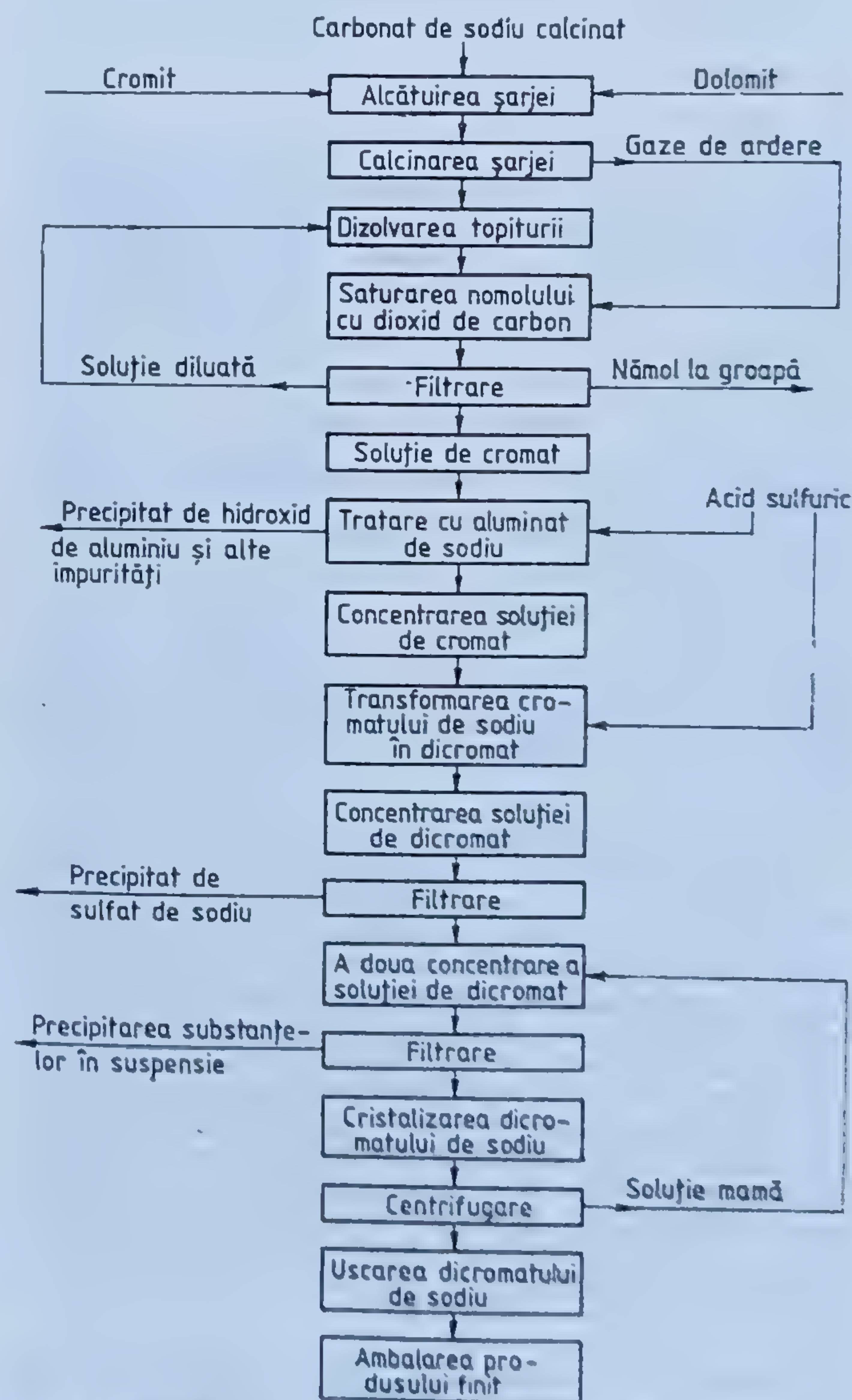


Fig. 2. Schema tehnologică de fabricare a dicromatului de sodiu.

Acesta se extrage din șirja calcinată și se transformă în d. de sodiu prin acidulare cu acid sulfuric :



Soluția de cromat, ce iese din filtre (v. *Cromatul de sodiu*) este trecută în rezervoarele pentru atacarea prealabilă cu acid sulfuric, în vederea descompunerii aluminatului de sodiu rămas în soluție. În acest scop soluția încălzită la 75...80°C, i se adaugă acid sulfuric 73—77% sub agitare energetică cu abur viu până devine roșie. Precipitatul de hidroxid de aluminiu rezultat se separă cu ajutorul unui filtru sub formă unei paste de culoare galbenă-verde, cu un conținut de cea 4,5% CrO_3 , numit „cromat”, și utilizat în industria pielăriei. Soluția de cromat se evaporă într-o baterie de aparate cu vid până la concentrație de 435—485 g/l și de aici se trimite în niște cazane cu agitatoare unde se atacă treptat timp de 1,5—2 h cu acid sulfuric 73—77%, unde se transformă în d. de sodiu. Pentru fiecare metru cub de soluție conținând 485 g Na_2CrO_4 /l, se consumă 146—150 kg acid sulfuric 100%. După atacare, soluția se pompează în cazanele de evaporare unde se menține până la concentrația 700—750 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /l. Din cazanele de evaporare încălzite cu abur la 5—6 atm, prin serpentine montate în interior, soluția se trece în filtrele cu vid, plane, unde se separă sulfatul de sodiu și hidroxizii de fier și aluminiu. Soluția de d. de sodiu se trece apoi la evaporarea secundară până la concentrația de 1400—1500 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /l. Operația se face în cazane asemănătoare cu cele de la prima evaporare. Soluția fierbinte se decantează, se trece prin filtru-presă și apoi în cristalizoare răcite cu apă, cu ajutorul unor serpentine interioare, până la temperatura de 30...35°C, și agitare energetică, timp de 36 h. Cristalele, relativ mici, de d. de sodiu se separă prin centrifugare și se trimit la ambalare. După alte procedee, soluția conținând 68—69% CrO_3 se toarnă în butoaie de oțel, unde după răcire se solidifică complet, rezultând d. de sodiu „topit”. Pentru fabricarea unei tone de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100% se consumă 1,8—1,5 t cromit de 45%, 3,1—3,3 t dolomit, 1,05—1,15 t carbonat de sodiu anhidru, 0,5—0,52 t acid sulfuric 100%, 1,46 t combustibil pentru calcinare și 8,9 t abur. La noi în țară d. de sodiu se fabrică la uzinele de la Tîrnăveni și Bala Mare.

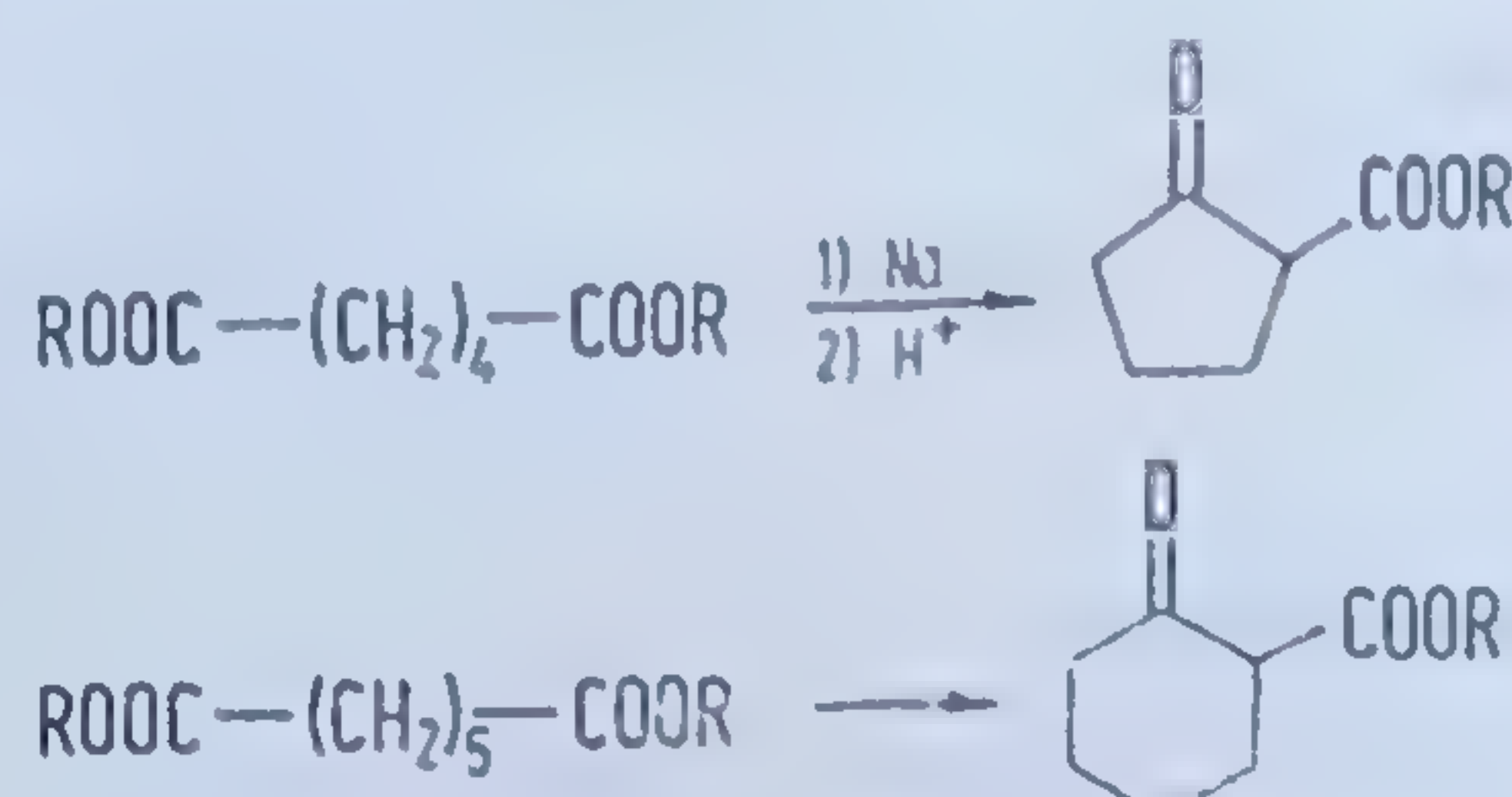
Sin. *Bicromafi*

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Pozin, M. E., *Tehnologia sărurilor minerale* (trad. din limba rusă), Ed. Tehnică, București, 1953.

DIDYM, amestec de oxizi de neodim și praseodim, $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_2\text{O}_3$, agent colorant în albastru al sticlelor speciale. A fost descoperit de C. G. Mosander (1839—1841) în minereurile de lantan, din care a separat ceriul și o fracție pe care a denumit-o d. crezînd că este vorba de un nou element din grupa lantanoidelor. Ulterior s-a constatat că, în realitate, d. este un amestec de oxizi a două elemente cărora li s-a dat numele de *neodim* și *praseodim*, păstrîndu-se în continuare denumirea de d. pentru amestecul oxizilor lor. D. se utilizează la confecționarea filtrelor optice colorate în albastru. În prezență de dioxid de ceriu, d. colorează sticla în albastru-violet. Clorura de d. în soluție apoasă cu glicerină 1:1 se aplică pe porțelan sub formă de glazură pentru colorarea acestuia în albastru-deschis. Azotatul de d. colorează sticla în roz-lăptos, iar oxalatul de d., în violet-ametist.

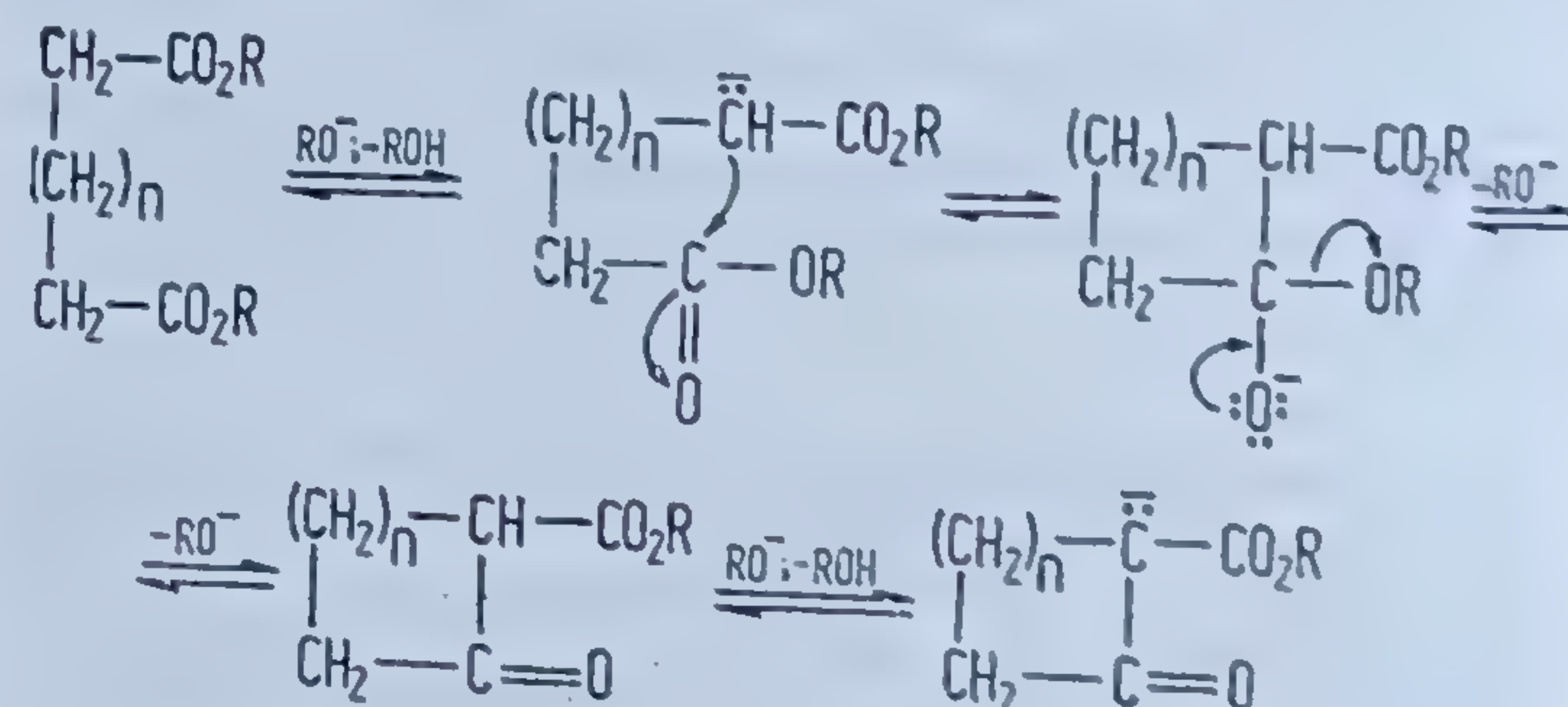
DIECKMANN, CONDENSARE ~, reacție de condensare intramoleculară a esterilor acizilor dicarboxilici ce conduce la esterii β-cetonici ciclici. Reacția face parte din categoria mai largă a condensărilor de tip Claisen. Următoarele exem-

ple sînt datorate descoperitorului reacției, Dieckmann (1894):

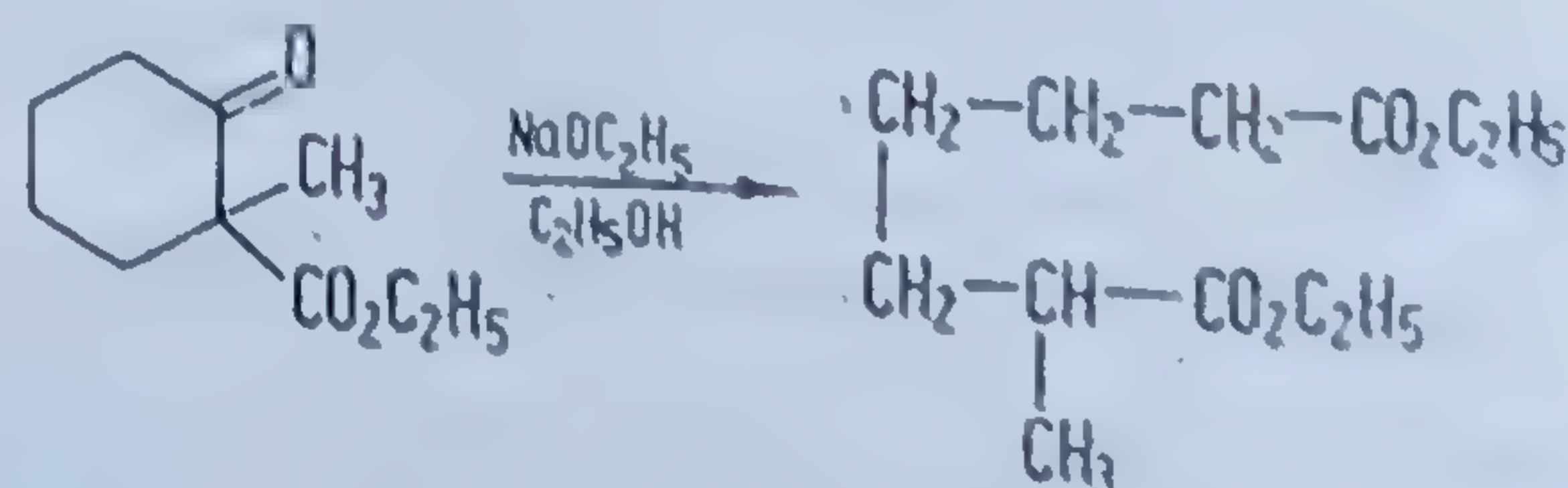


Esterii β-cetonici ciclici obținuți prin condensare Dieckmann pot fi ușor hidrolizați și decarboxilați la cetonele ciclice corespunzătoare, condensarea Dieckmann constituind o metodă sintetică deosebit de valoroasă pentru prepararea unei mari varietăți de cetone carbo- și hetero-ciclice. Metoda, care a fost aplicată inițial pentru obținerea cetonelor cu ciclul de 5 și 6 atomi de carbon, a putut fi extinsă în ultima vreme la cicluri de 7, 8 sau chiar mai mulți atomi. Reacția are loc sub acțiunea bazelor tari: sodiu (de obicei sub formă de dispersie), hidrură de sodiu, amidură de sodiu, alcoxizi de sodiu sau magneziu. Se lucrează în benzen sau alchilbenzen anhidri în atmosferă de azot. De obicei se îndepărtează prin distilare, alcoolul rezultat în reacție pentru a deplasa echilibrul spre formarea esterului β-cetonici. Randamentele tipice sînt de 60—80%. Pentru sinteza ciclurilor mari se lucrează la diluție mare pentru a diminua reacțiile intermoleculare.

Mecanismul condensării Dieckmann este similar cu cel al condensărilor de esterii de tip Claisen și decurge după schema:

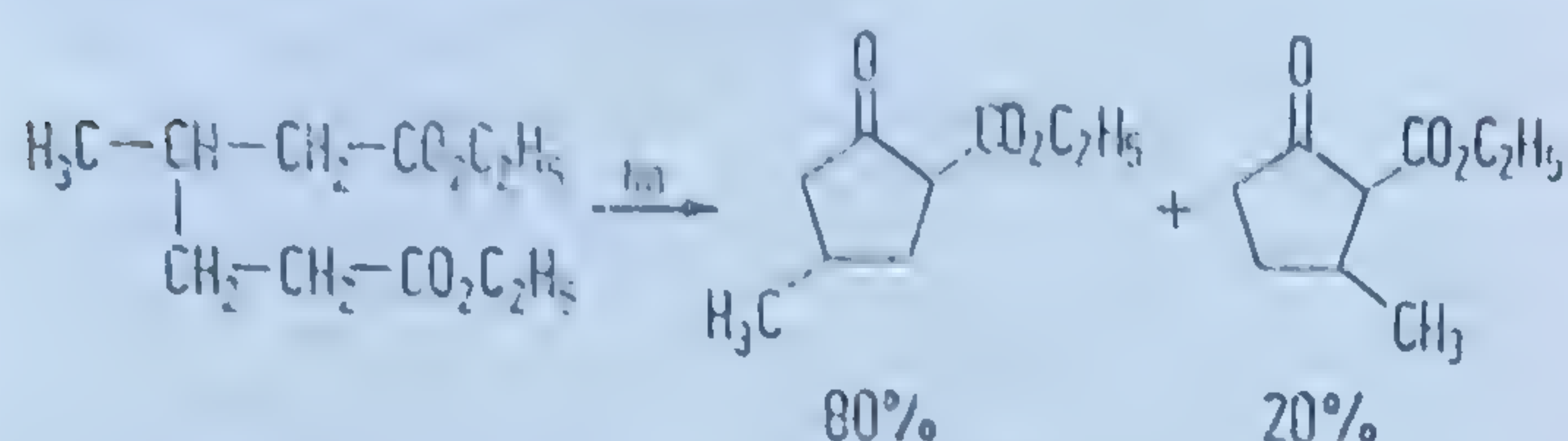


Reacția este posibilă numai dacă în poziția α față de grupele carboxil există cel puțin o grupare CH_2 . Toate etapele procesului sînt reversibile. Forța motoare a reacției este, ca și în alte condensări de tip Claisen, formarea ionului de enolat al esterului β-cetonici. Dacă această etapă nu este posibilă, condensarea nu poate avea loc. Reversibilitatea proceselor implicate în condensare este demonstrată de faptul că se poate realiza reversul reacției de condensare Dieckmann pentru a transforma esterii β-cetonici ciclici în compuși dicarboxilici aciclici. Reacția se efectuează în acest caz în mediu de alcool, cu mici cantități de alcoxid:

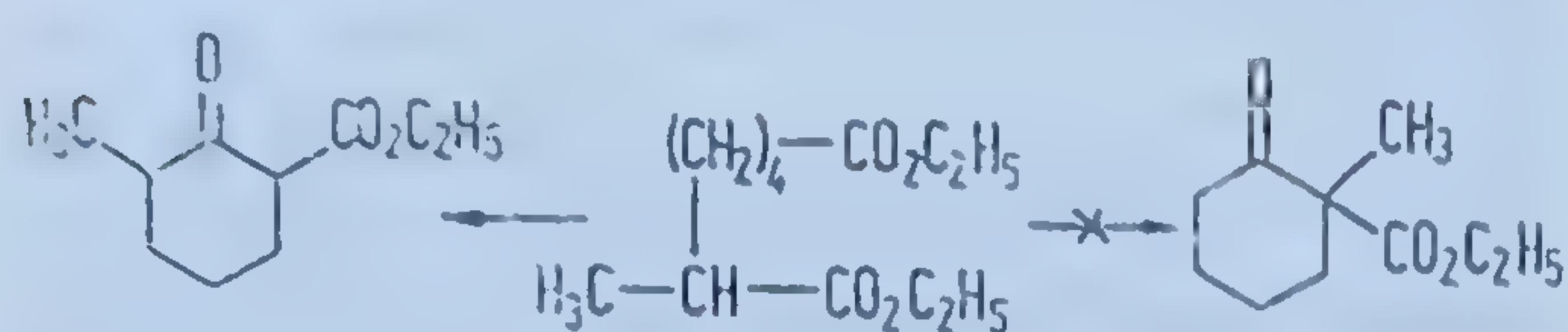


Dacă esterul acizului dicarboxilic ce se supune condensării nu este simetric, prin ciclizare se pot obține doi esterii β-cetonici diferiți, după cum una sau alta dintre grupările metilen aflate în poziția α față de cele două grupări esterice va lua parte la reacție. Efectul substituenților existenți la atomii de carbon adiacenți centrului enolic potențial este important.

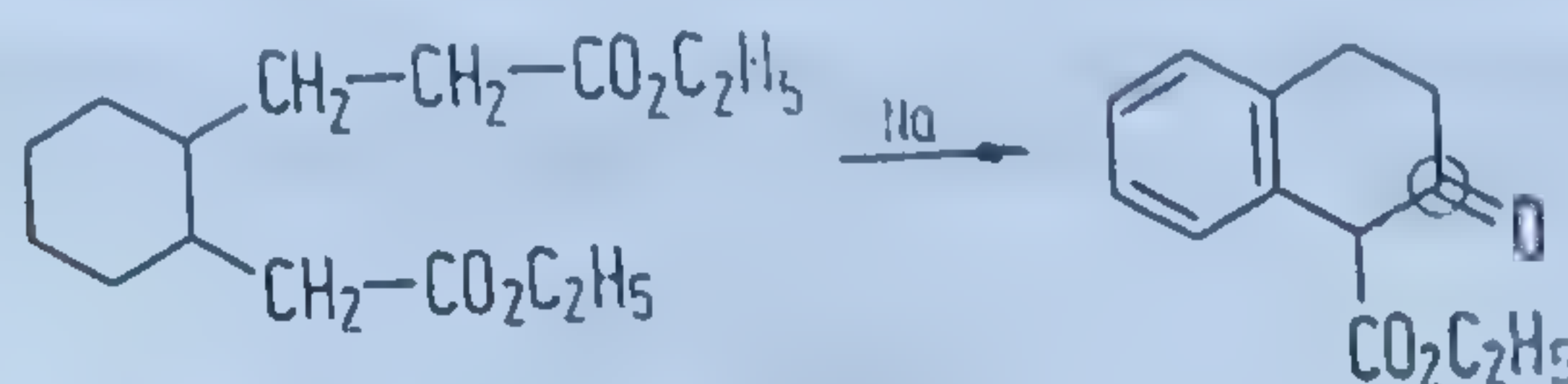
Astfel, la ciclizarea esterilor adiptei și pimeliei substituiți în poziția β cu grupări alchil nu se formează decât cu randament mic produsul de ciclizare la gruparea metilenică adiacentă substituentului alchil:



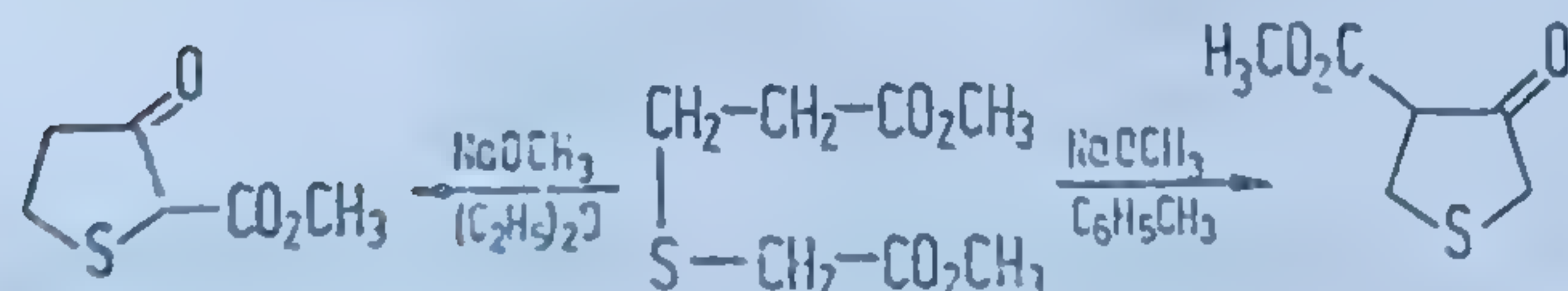
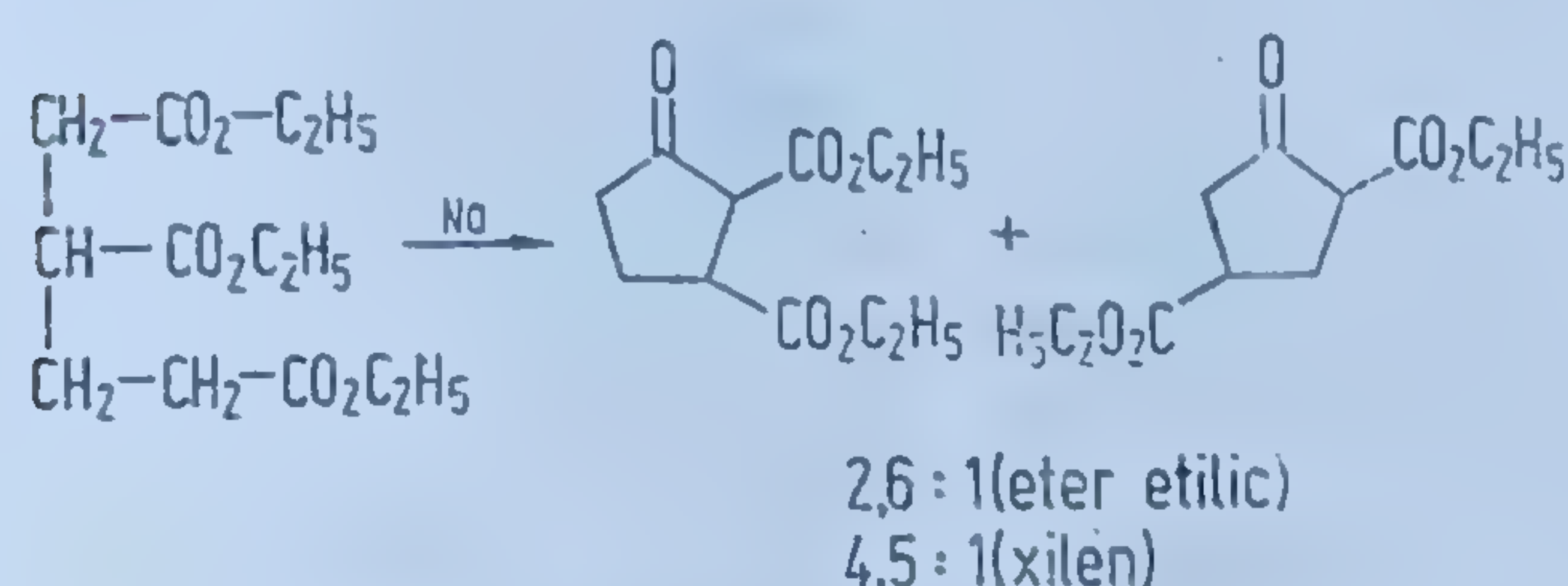
Atunci când unul dintre ester β -cetonici ce s-ar putea obține nu poate forma un enolat stabil, el nu se formează; condensarea Dieckmann conduce în acest caz la un produs unic:



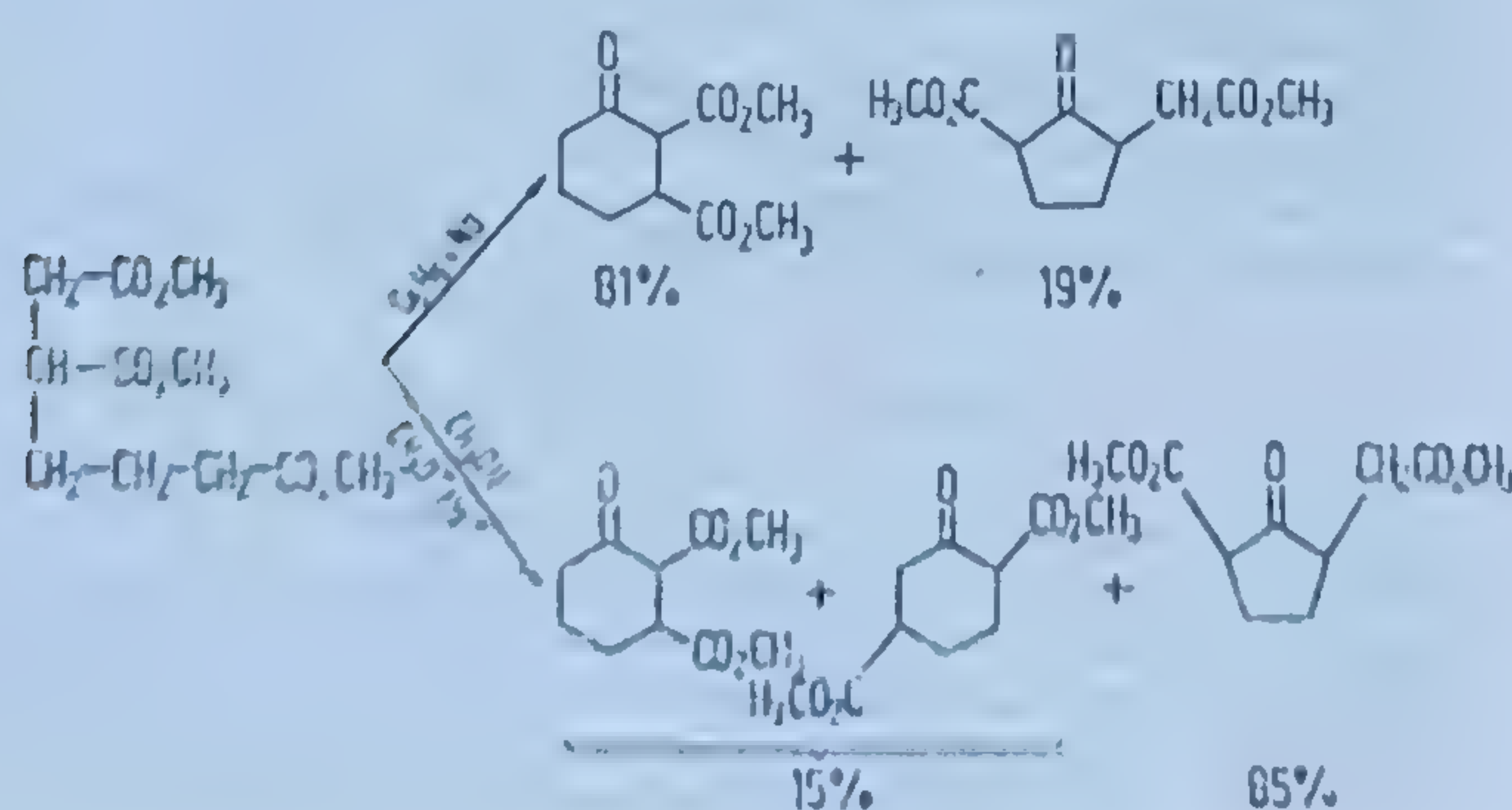
La ciclizarea diesterilor aromatici s-a observat că gruparea metilenică benzoică este pe departe cea mai reactivă:



În unele cazuri s-a observat o importantă influență a solventului asupra raportului în care se obțin cei doi produși ai condensării, așa cum rezultă din exemplele următoare:



Unii esteri pot forma prin ciclizare alți produși cu ciclul de cinci atomi, cît și cu șase atomi de carbon. Compoziția produsului de reacție depinde și în acest caz de solvent:



Este posibil că amestecul format în benzen, în prezența sodiului metallic, este un produs de control cinetic, în timp ce în metanol, utilizînd ca bază metoxidul de sodiu, se obține amestecul de echilibru.

Bibl.: *Organic Reactions*, vol. 15, p. 1, Wiley & Sons, New York, 1967; *Houben Weyl Methoden der organischen Chemie*, Ed. IV, vol. 8, p. 574; Nenitescu, C. D., *Chimie Organică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974, vol. 1, p. 232, vol. 2, p. 56-60.

DIELCOMETRIE, măsurarea constantelor dielectrice. În mod obișnuit, determinarea constantelor dielectrice are la bază măsurarea capacității sau a pierderilor dielectrice. Alte metode se bazează pe măsurări de lungimi de undă. *Constanta dielectrică* reprezintă o măsură a polarizării purtătorilor de sarcini dintr-un dielectric, într-un câmp electric. Corpurile atomice și electronii dintr-o moleculă care prezintă moment de dipol permanent suferă, sub influența acțiunii unui câmp electric exterior, deplasări în raport cu poziția lor de echilibru proprie absenței câmpului electric exterior. Acest fenomen este denumit polarizare dielectrică. Constanta dielectrică (ϵ) absolută a unui dielectric izotrop este definită ca raportul dintre polarizarea dielectrică (D), reprezentînd sarcina indusă pe m^2 de câmpul electric exterior, și intensitatea câmpului electric exterior (E):

$$\epsilon_{abs} = \frac{D}{E} \cdot m^{-1}$$

Constanta dielectrică absolută a vidului (permitivitatea vidului) are valoarea: $\epsilon_0 = 8,854187817 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}$. *Constanta dielectrică relativă* (ϵ_{rel}) reprezintă raportul dintre constanta dielectrică absolută a dielectricului izotrop și ϵ_0 :

$$\epsilon_{rel} = \frac{\epsilon_{abs}}{\epsilon_0}$$

ϵ_{rel} este o mărime adimensională și ≥ 1 . Constanta dielectrică relativă a vidului este egală cu 1, iar a majorității gazelor este apropiată de unitate. Constantele dielectrice ale lichidelor și solidelor sînt mai mari decît ale gazelor. Lichidele polare au constante dielectrice mari, fapt explicat prin orientarea în câmpul electric a moleculelor cu moment de dipol. Constanta dielectrică a lichidelor polare depinde în mod însemnat de temperatură deoarece orientarea moleculelor este perturbată de agitația termică. Frecvența câmpului electric extern influențează, de asemenea, valoarea constantelor dielectrice. Valoarea constantei dielectrice și gradul de dependență al acesteia de temperatură și de frecvența câmpului, permit concluzii importante asupra structurii materialului studiat.

Metodele pentru determinarea constantelor dielectrice sînt în general metode capacitive. O punte Wheatstone capacitivă poate fi utilizată pentru determinarea constantelor dielectrice. Se folosește însă în mod curent *dielecometre*, ce funcționează cu circuite oscilante și care se bazează pe măsurarea directă a modificării variației de frecvență sau pe determinarea frecvenței de rezonanță. Un dielecometru mult folosit este cel de tip Ochme. Aparatul apelează la o triodă cu circuit oscilant fix în circuitul grilei și variabil în circuitul anodiei prevăzut cu un condensator variabil. Prin modificarea capacității condensatorului variabil se poate realiza starea de rezonanță după conectarea celulei de măsură. În momentul în care frecvențele ambelor circuite devin egale, curentul anodiei prezintă un minim. Măsurarea capacității condensatorului variabil, necesară realizării stării de rezonanță, este o măsură a capacității celulei de măsură și deci a constantei dielectrice a substanței din celulă. La unele dielecometre, circuitul oscilant al grilei este stabilizat printr-un cuarț

piezoelectric și astfel se obține o impedanță mai mare. De asemenea, diecometrele pot fi dotate cu ochi magic sau alte sisteme sensibile de determinare a curentului minim în circuitul anodic. Diecometrele în care metoda compensației este înlocuită prin metoda bățăilor, permit determinarea continuă a constantei dielectrice prin măsurarea directă a curentului de grilă. Aceste diecometre sînt folosite pentru măsurări continue în instalații industriale. Determinările diecometrice sînt de o mare utilitate în cercetările cinetice, pentru urmărirea desfășurării reacțiilor chimice și în studiul de structură. Determinarea momentului de dipol, prin măsurarea constantei dielectrice la diferite temperaturi, constituie, de asemenea, o aplicație importantă a d.

Bibl.: Brockhaus ABC Chemie, VEB F.A. Brockhaus Verlag Leipzig, 1966; E. Richard Cohen, N. Barry Taylor, *The 1986 Adjustment of the Fundamental Physical Constants*, CODATA, Pergamon Press, 1986.

DIELECTRIC, izolator, material neconductor al curentului electric. În interior nu posedă sarcini electrice libere și se caracterizează prin conductivități disparente, cum ar fi de exemplu $2 \cdot 10^{-16} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (sulf), $5 \cdot 10^{-17} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (cuarț) sau $10^{-18} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (parafina). Sînt utilizați în cablurile de înaltă tensiune, în condensatoare, în generatoare electrice, transformatoare și în alte echipamente de transmisie a curentului electric. Azi prezintă interes pentru tehnica spațială, în dezvoltarea computerelor dotate cu memorie termoplastică și criogenă. Izolatorii utilizați în acest scop au constanta dielectrică cuprinsă între 1 și 10, factorul de pierdere dielectrică $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$, rezistivitatea de $10^{10} - 10^{21} \Omega \cdot \text{cm}$, rezistența la arc $3 - > 280 \text{ s}$ etc.; proprietățile dielectrice ale materialelor organice naturale sau sintetizate de chimiști sînt prezente la compușii saturați, la cei fluorurați mai degrabă decît la cei iodurați; la produși cu masă moleculară mare (polimeri), esterii mai degrabă decît la alcoolii etc. Astfel, se poate cita țifeiul, teflonul (politetrafluoroetilena), polietena, polistirenul, polietilentereftalatul etc. În ceea ce privește compușii anorganici, se pot cita silicații de Ca și Al, oxizii elementelor din grupele II, III și IV ale sistemului periodic, mai buni izolatori decît fosfații, borații și oxizii elementelor din grupa I. Pentru îmbunătățirea proprietăților izolatoare s-au elaborat metode de purificare a substanțelor dielectrice, pînă la conținuturi de ppm sau chiar ppb. Pentru prelungirea vieții izolatoarelor aflați în funcție, s-au elaborat aditivi care mărește chiar de sute de ori viața lor. Astăzi se cunosc mulți izolatori produși sintetic, organici sau anorganici, destinați unor întrebuințări comune sau speciale. Mediul cu care se găsesc în contact d. poate modifica radical proprietățile acestora; de exemplu, monocristalul de NaCl, în atmosferă uscată, are bune proprietăți dielectrice, dar urme de apă transformă suprafața lui în conductor (ionic). Protejarea împotriva umidității și contra vaporilor generați și de alte substanțe reușește prin sintetizarea unor compuși cu legături atomice, a compușilor cu masă moleculară mare ș.a. Temperatura influențează puternic proprietățile și viața d. S-a constatat că efectul temperaturii este minim la o serie de compuși organici (aceștia sînt mai termostabili decît cei anorganici) cu proprietăți izolatoare, cum ar fi: hidrocarburi aromatice, derivații fluorurați cu catenă linară, poliamidele, poliesterii ș.a. Efectele cîmpului electric depind de intensitatea acestuia: în cîmpuri slabe se constată orientarea și polarizarea (dipoli induși) d., în cîmpuri intense se pot genera ioni și astfel funcționarea și viața d. sînt alterate; în cîmpuri foarte intense se pot produce fragmentări ale moleculelor de d., soldate, de asemenea, cu modificare radicală (dispariția) a proprietăților izolatoare. În ceea ce privește rezistența la arc, ea este mult mai mică la izolatorii organici decît la cei oxidici-anorganici; printre izolatorii organici, rezistența la arc a compușilor ce conțin oxigen sau azot (celuloză, melamină ș.a.) este mai bună decît la derivații aroma-

tici. O mărime esențială pentru caracterizarea proprietăților electrice ale unui mediu o constituie constanta dielectrică D sau permitivitatea. Permitivitatea poate fi absolută sau relativă. Produsul dintre permitivitatea absolută și intensitatea cîmpului electric E este egală cu inducția electrică. Unitatea de măsură a permitivității în SI este F/m. În practică se utilizează o mărime relativă D , obținută prin normalizarea permitivității mediului la cea a vidului, considerată $D (= D_{\text{mediu}}/D_{\text{vid}})$. Gazele au constante dielectrice sau permitivități nu mult depărtate de 1 (de exemplu, aerul, la 0°C are $D = 1,000590$). Lichidele nepolare și d. solizi au constantă dielectrică $D < 2,5$; lichidele polare organice au $D \leq 7$, unele depășind valoarea 7. Solidele izolatoare au, în general, $D \leq 10$ (materialele ceramice 5–8; mica 6–7, sticla 3–5). Unii oxizi (cum ar fi cel de titan) are $D = 100$, iar titanații > 1200 . Trebuie să se aibă în vedere, la utilizări, faptul că valoarea constantei dielectrice depinde de temperatură și frecvența curentului. Materialele feroelectrice manifestă răspunsuri remarcabile la modificări de temperatură și presiune. Asemenea d. posedă constante dielectrice de ordinul miilor; de exemplu, metatitanatul de bariu are constanta dielectrică de ~ 9000 la 40°C și la presiune normală; asemenea materiale prezintă efecte de saturație a densității de flux dielectric și posedă un punct Curie deasupra căruia dispăre neliniaritatea dependenței dintre constanta dielectrică și tensiune. V. și Constantă dielectrică, Permitivitate

DIELECTROFOREZĂ, mișcare cauzată de polarizarea electrică în cîmp electric neuniform (fig. 1). În comparație

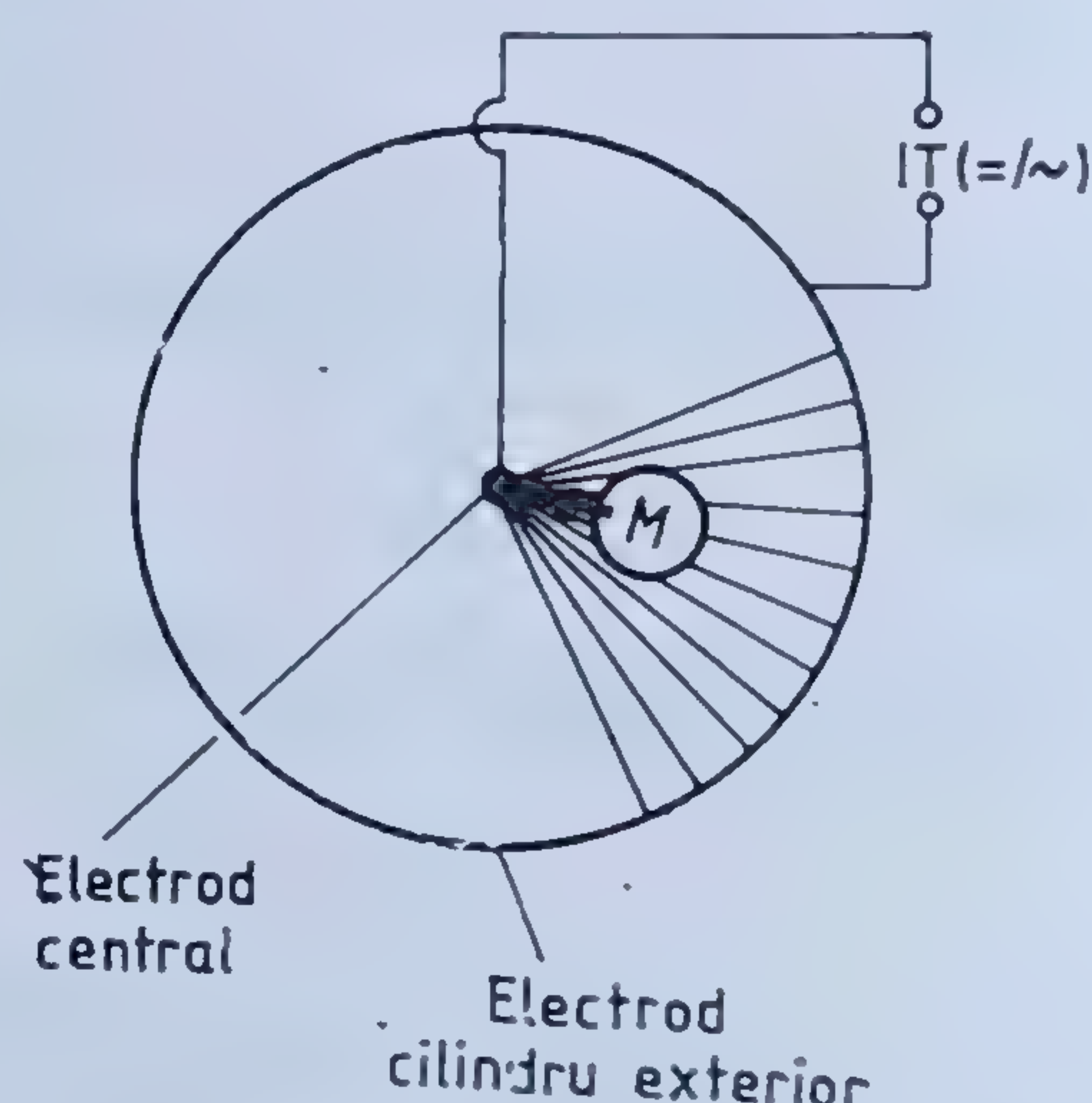


Fig. 1. Sensul de mișcare a particulei neîncărcate (dar polarizate M) într-un cîmp electric neomogen (T -întă tensiune).

cu mișcarea particulelor încărcate electric, într-un cîmp electric (v. *Electroforeză*), d. este mai degrabă un efect slab și a fost neglijată, în ciuda multiplelor aplicații pe care le are. Forța efectivă F_e ce se exercită asupra unei particule sferice (polarizate prin inducție) suspendată într-un lichid este proporțională cu raza r a particulei, la cub, cu diferența $D_2 - D_1$ dintre constantele dielectrice ale particulei și mediului și cu gradientul patratului cîmpului electric ∇E^2 :

$$F_e = 2\pi D_0 D_1 r^3 \frac{D_2 - D_1}{D_2 + 2D_1} \cdot \nabla E^2,$$

unde D_0 este permitivitatea vidului ($1/36 \pi \times 10^9 \text{ F/m}$). Trebuie să se rețină că sensul în care acționează forța asupra corpului neîncărcat este întotdeauna spre zona mai intensă a cîmpului (spre electrodul central, în fig. 1), indiferent de polaritatea electrodului. Pentru a produce forțe efective apreciabile sînt necesare cîmpuri electrice avînd intensități de

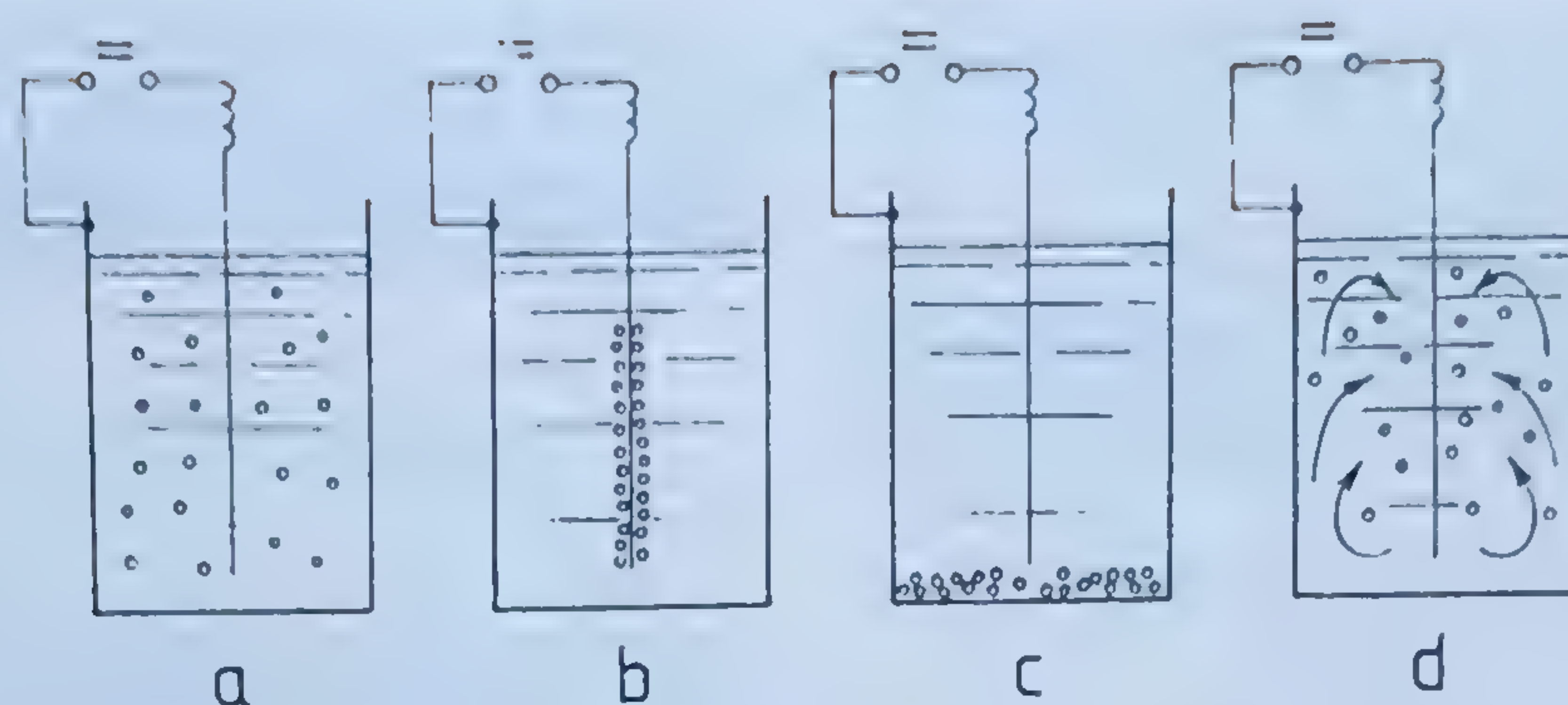


Fig. 2. Precipitarea dielectroforetică:
a, b, c - cimp moderat (precipitare); d - cimpul intens readuce particulele în suspensie.

$10^4 - 10^6$ A/m. D. se poate utiliza pentru pomparea lichidelor (fig. 2), separarea sau amestecarea unei suspensii dintr-un lichid (fig. 3), la separarea componentelor dintr-un amestec de pulberi etc.

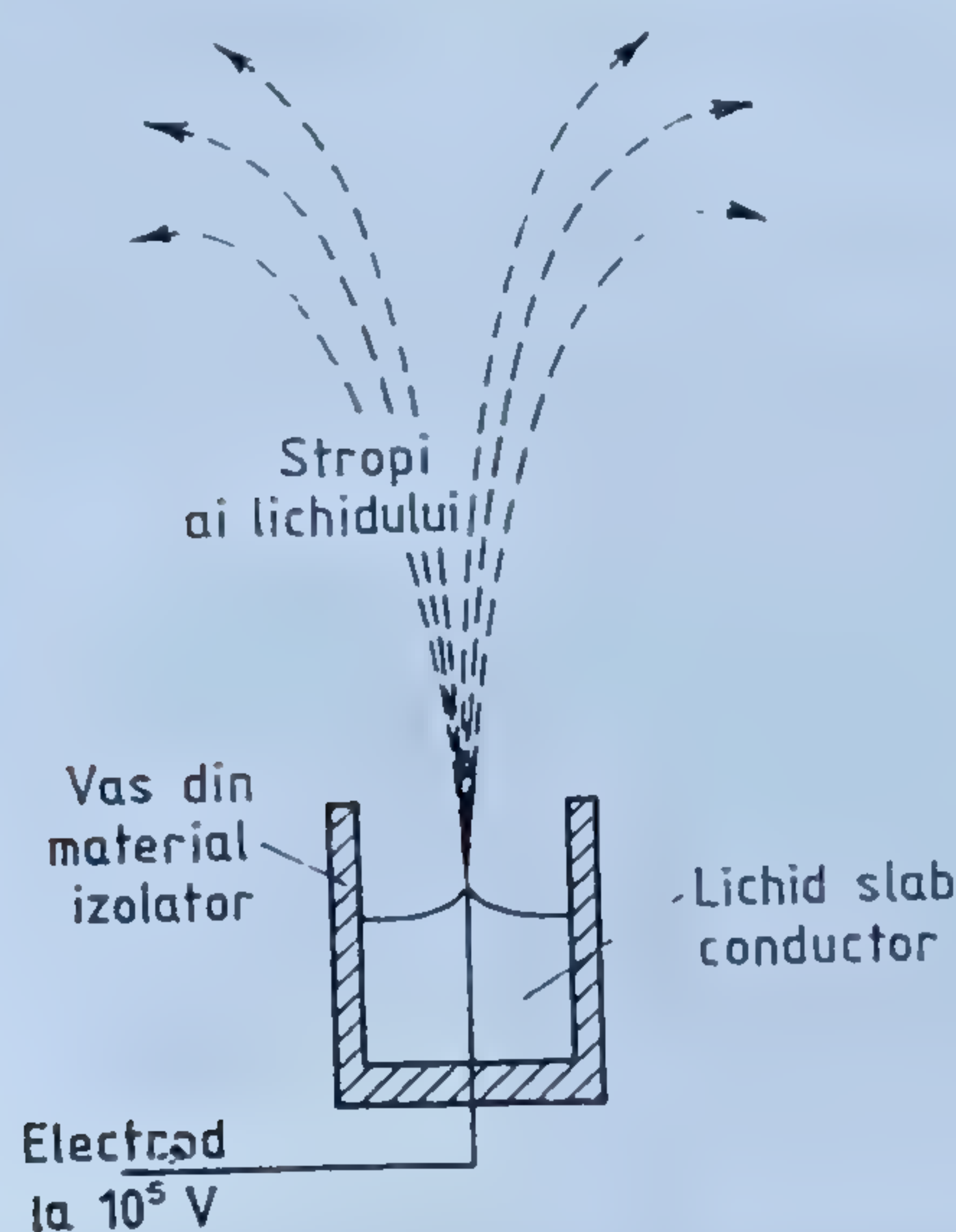


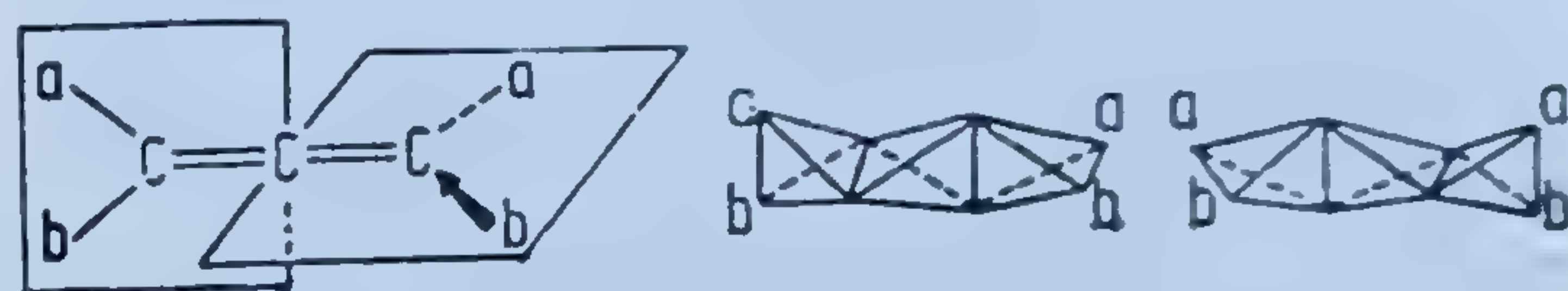
Fig. 3. Pompare dielectroforetică.

DIELS-ALDER, REACȚIA ~, DIEN, SINTEZA ~

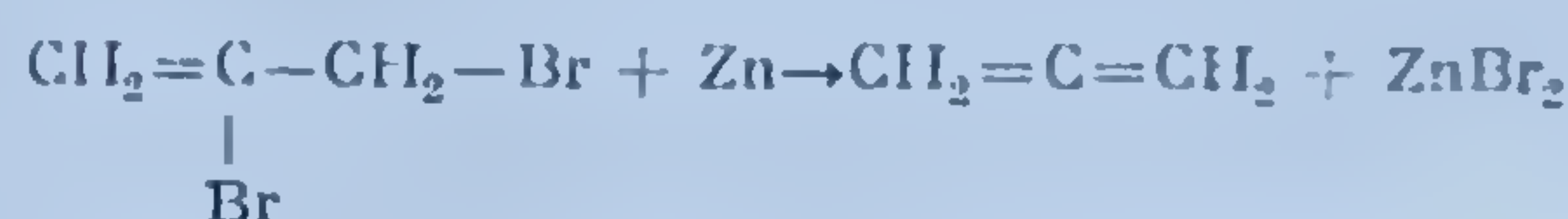
DIENE, hidrocarburi nesaturate ce conțin două duble legături în moleculă. După poziția reciprocă a celor două duble legături, d. pot fi cu duble legături cumulate, cu duble legături conjugate sau cu duble legături izolate. În d. cu duble legături cumulate sau conjugate cele două legături duble interacționează puternic conferind acestor compuși, spre deosebire de cei cu duble legături izolate, proprietăți noi față de alchenele simple.

D. cu duble legături cumulate (Alene). D. în care același atom de carbon este dublu legat de alți doi atomi de carbon ($C=C=C$) se numesc de obicei alene, după numele celui mai simplu termen al seriei, alena $H_2C=C=CH_2$. Atomul de carbon central este hibridizat sp , iar cei marginali sp^2 . Cele două perechi de substituenți aflate la capetele sistemului nesaturat se găsesc în plane perpendiculare. Pe baza teoriei carbonului tetraedric, van't Hoff a prevăzut că derivații substituiți ai alenelor pot exista în două forme izomere optice active, deși molecula nu conține nici un atom de carbon asimetric. Existența a doi substituenți diferiți este suficientă

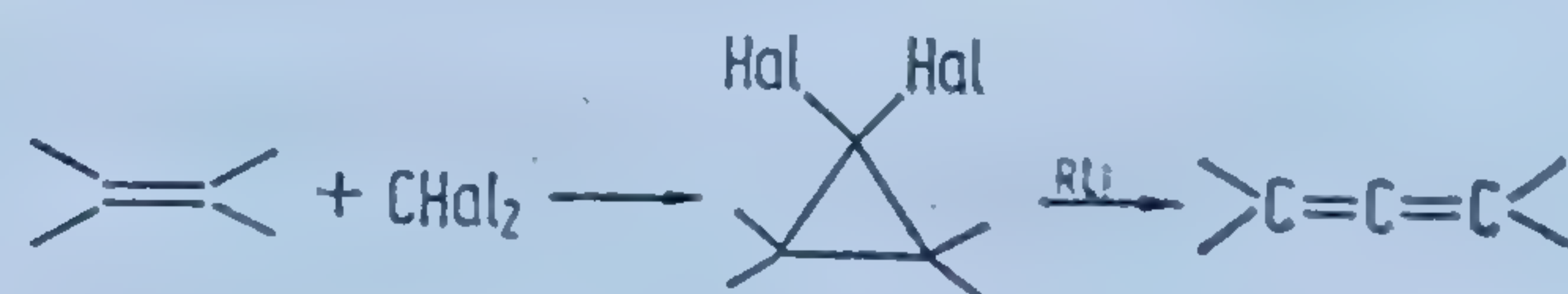
pentru a induce izomerie optică:



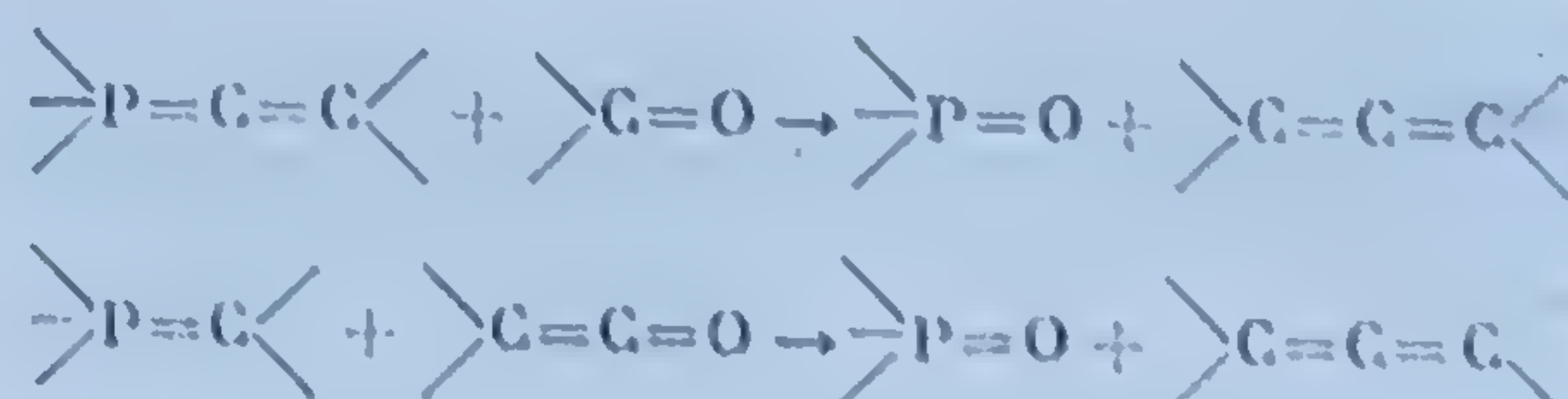
Prima substanță optic activă din această clasă, difenildinaftilalena a fost sintetizată în anul 1936 (W.H. Mills). Prima metodă de obținere cunoscută a alenelor a fost eliminarea de halogen prin reacția cu metale reactive, sau de hidracizi în prezență de baze, din derivați halogenați nesaturați. Astfel, alena se poate obține prin eliminarea de brom din 2,3-dibromopropenă:



Cel mai adesea condițiile de reacție sînt drastice și au loc multe reacții secundare (izomerizare, adicție, polimerizare). Cea mai general aplicabilă metodă este considerată în prezent reacția 1,1-dihalogenociclopropanilor cu compuși organolitici. Derivatul ciclopropanic se poate obține simplu prin adicția dihalocarbonelor la o alchenă:



În unele cazuri, intermediarul ciclopropanic nu se mai izolează; reacția are loc prin punerea în contact a alchenei cu tetrabromură de carbon și un compus organolitic. Pentru sinteza alenelor se mai poate utiliza una dintre variantele reacției Wittig:



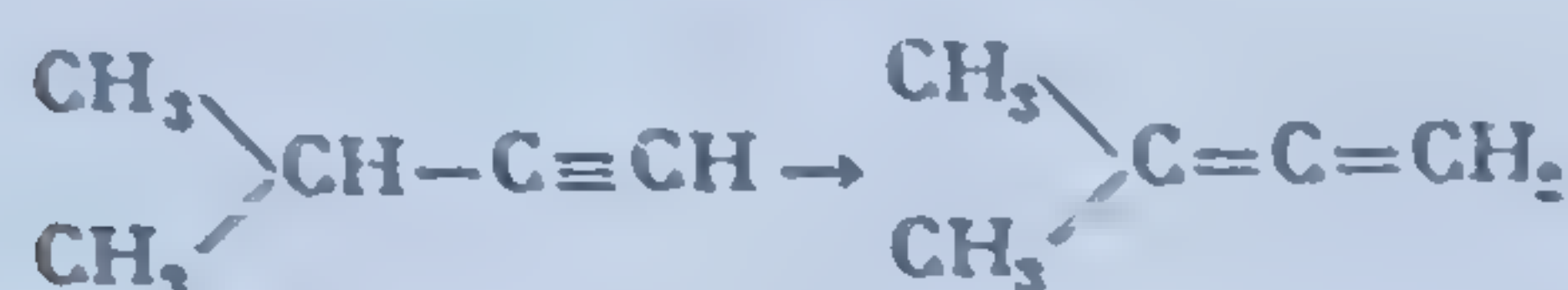
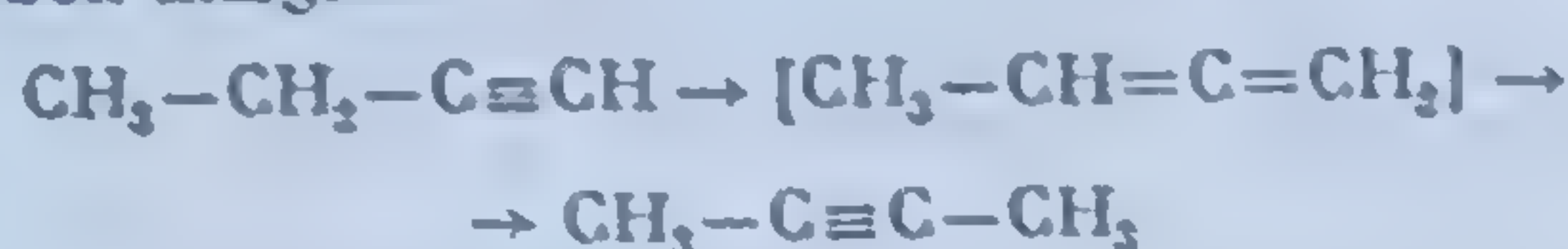
O altă reacție mult întrebuițată, datorită accesibilității materiei prime (un derivat acetilenic), este rearanjarea propargilică:



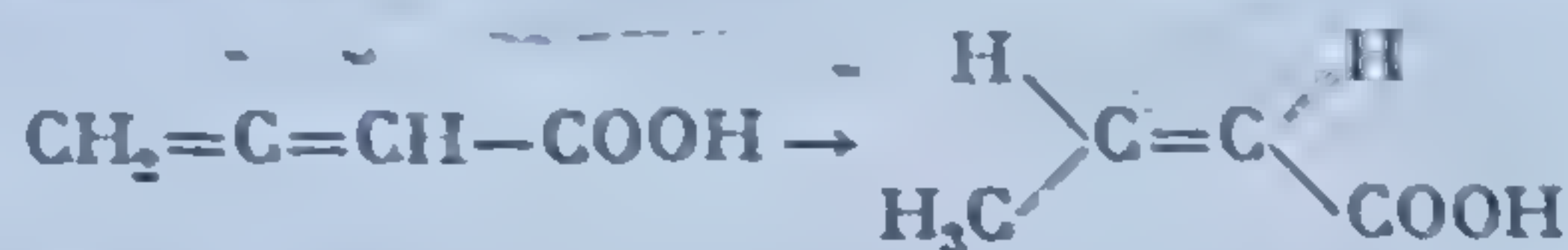
unde $X=Y$ poate fi un proton, un anion sau o grupare funcțională. Alena se apropie mult ca proprietăți de metilacetilena izomeră cu ea. În care se transformă ușor prin încălzire cu sodiu metallic:



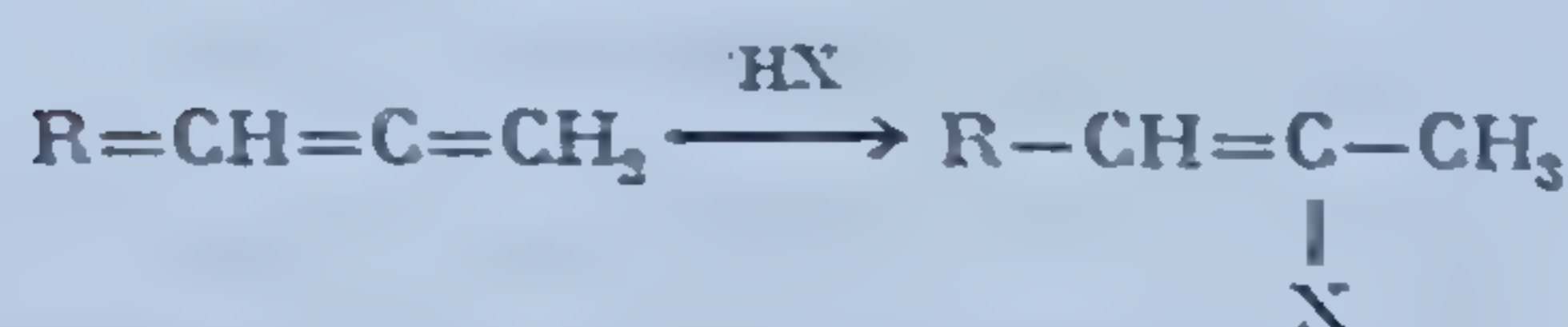
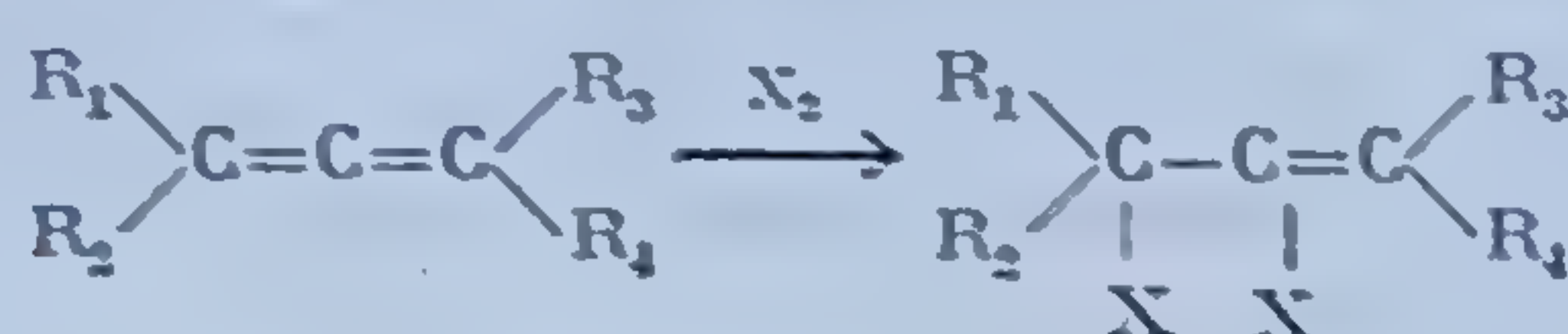
Reacția de izomerizare a 1-alcinelor la 2-alcine în prezența bazelor tari are loc prin intermediul unei alene, care este izolabilă numai atunci când are doi substituenți la un atom de carbon marginal



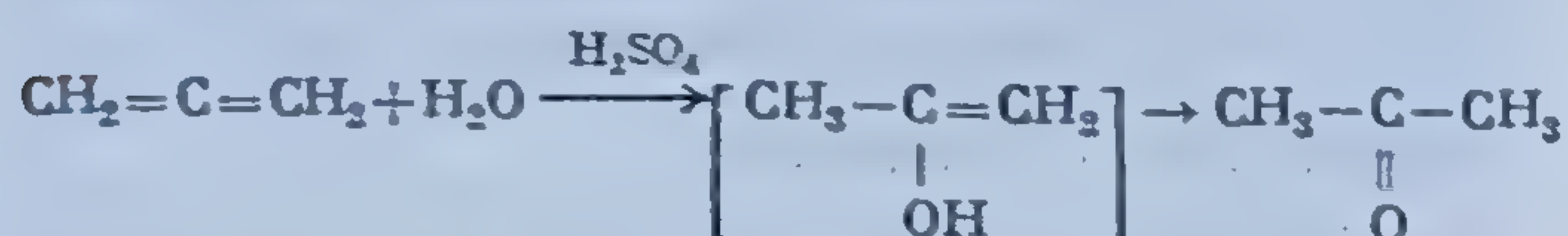
Alenele dau multe reacții de adiție la sistemul de duble legături. Astfel, hidrogenarea catalitică a alenei cu catalizatori de Pd sau Pt conduce la propan. Totuși, hidrogenarea derivaților alenici în prezența paladiului pe suport de carbonat de calciu se oprește la alchene, și anume numai la izomerul *cis*, reacția de hidrogenare fiind, în acest caz, stereospecifică:



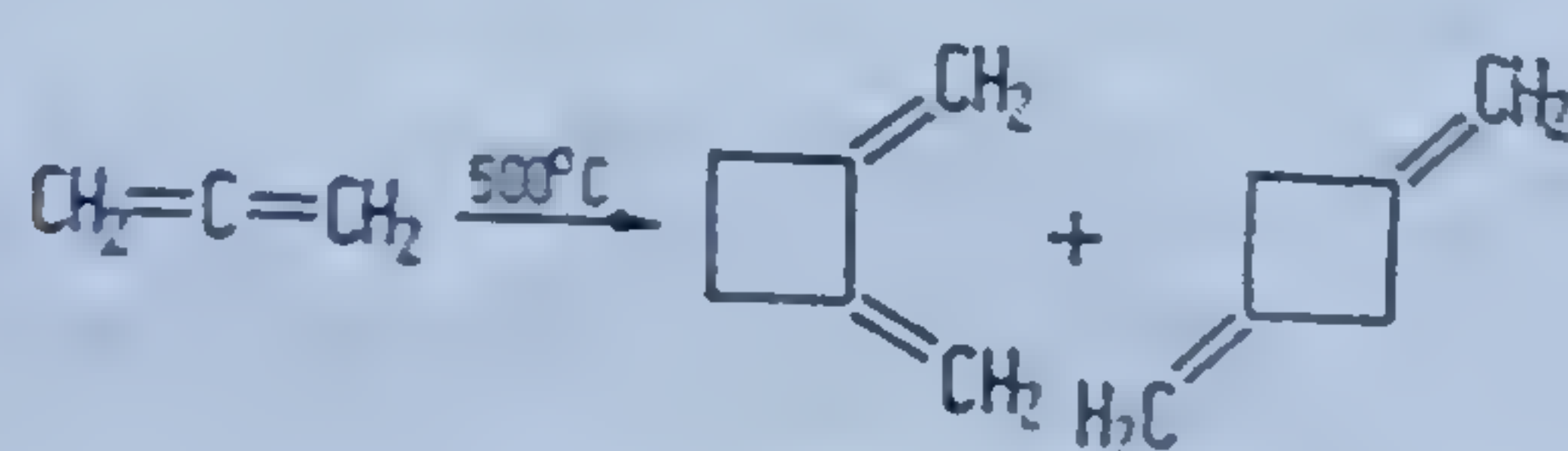
Adiția halogenilor sau hidracizilor conduce la derivați halogenați nesaturați:



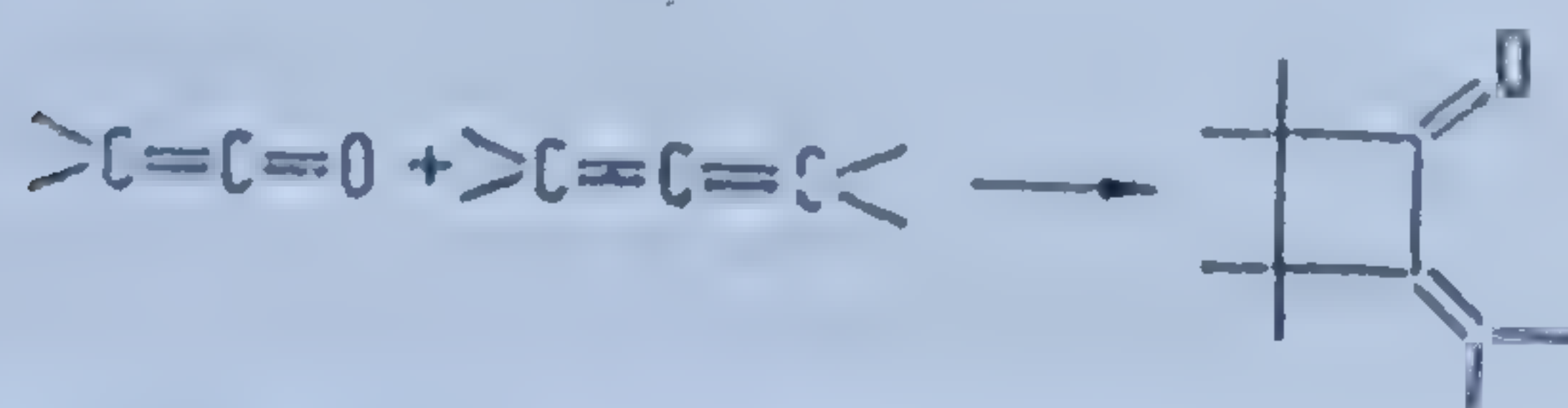
Prin adiția apei în prezența acidului sulfuric se obțin cetone, ca și în cazul acetilenelor:



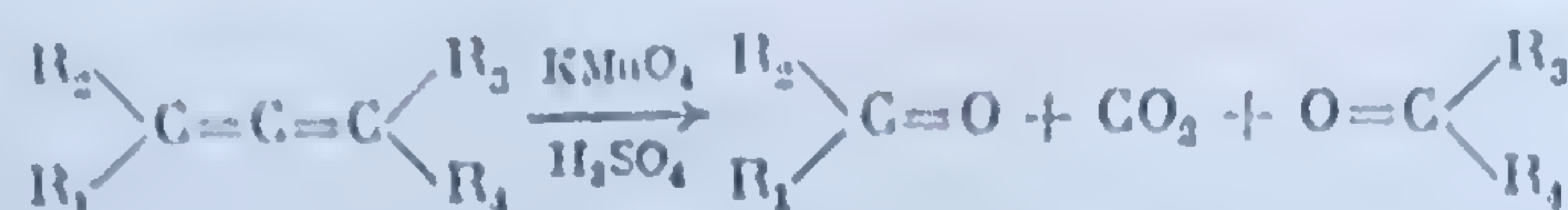
Alenele participă la numeroase reacții de cicloadiție. Astfel, dimerizează la încălzire printr-o reacție de cicloadiție 2+2 formând dimetilenciclobutani:



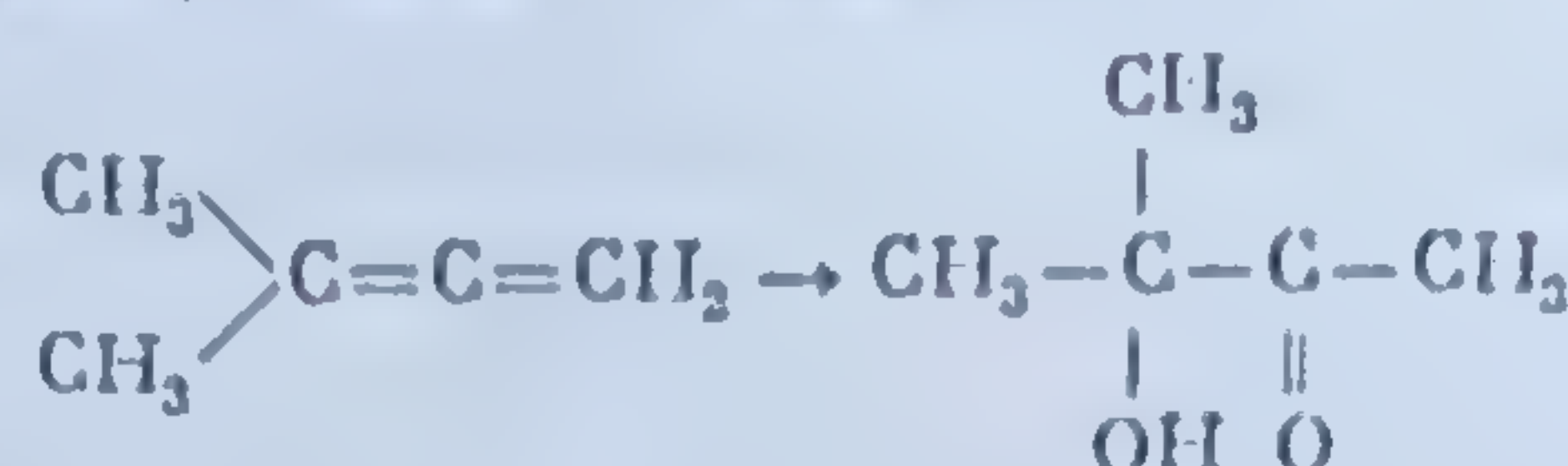
Alenele superioare formează prin dimerizare numai derivatul de ciclobutan 1,2-disubstituit. Cicloadiția alenelor și cetenelor este regiospecifică și conduce la 2-alcilidenciclobutanone:



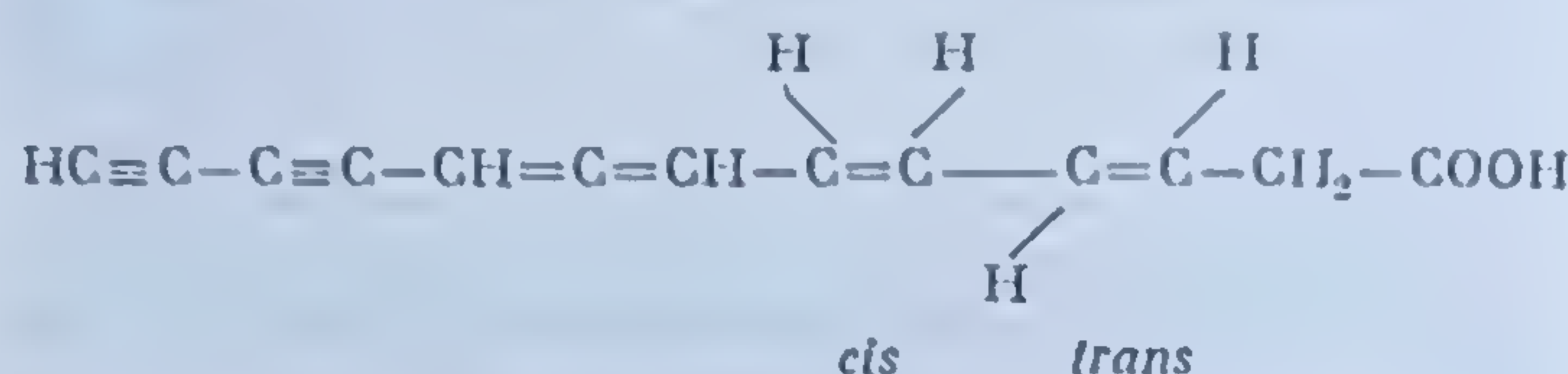
Prin oxidarea energetică a alenelor cu KMnO_4 , în soluție acidă, catena se rupe, rezultând două molecule de compus carbonilic și dioxid de carbon:



Dacă oxidarea se execută folosind ca agent de oxidare peracidul organic, catena se conservă:

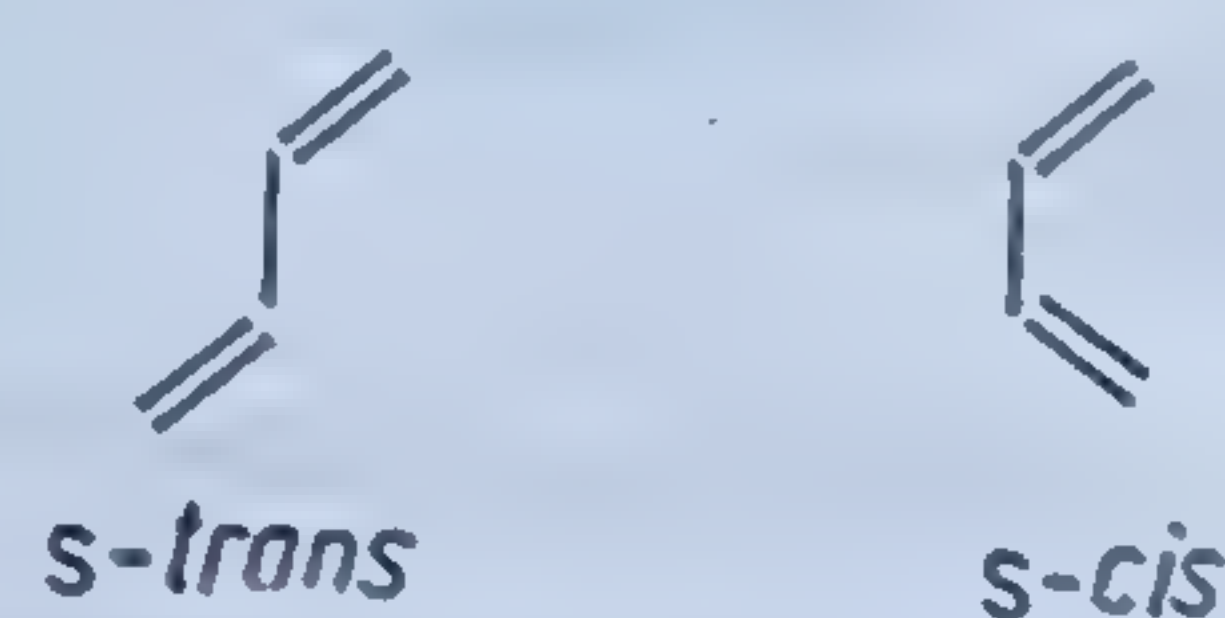


Se cunosc o serie de produși naturali cu structură alenică. Primul dintre aceștia, micomicina, izolat din fungi și caracterizat în 1952, de Celmer și Solomon, este interesant din punct de vedere structural, deoarece conține toate tipurile de legături multiple cunoscute, într-o singură catenă:

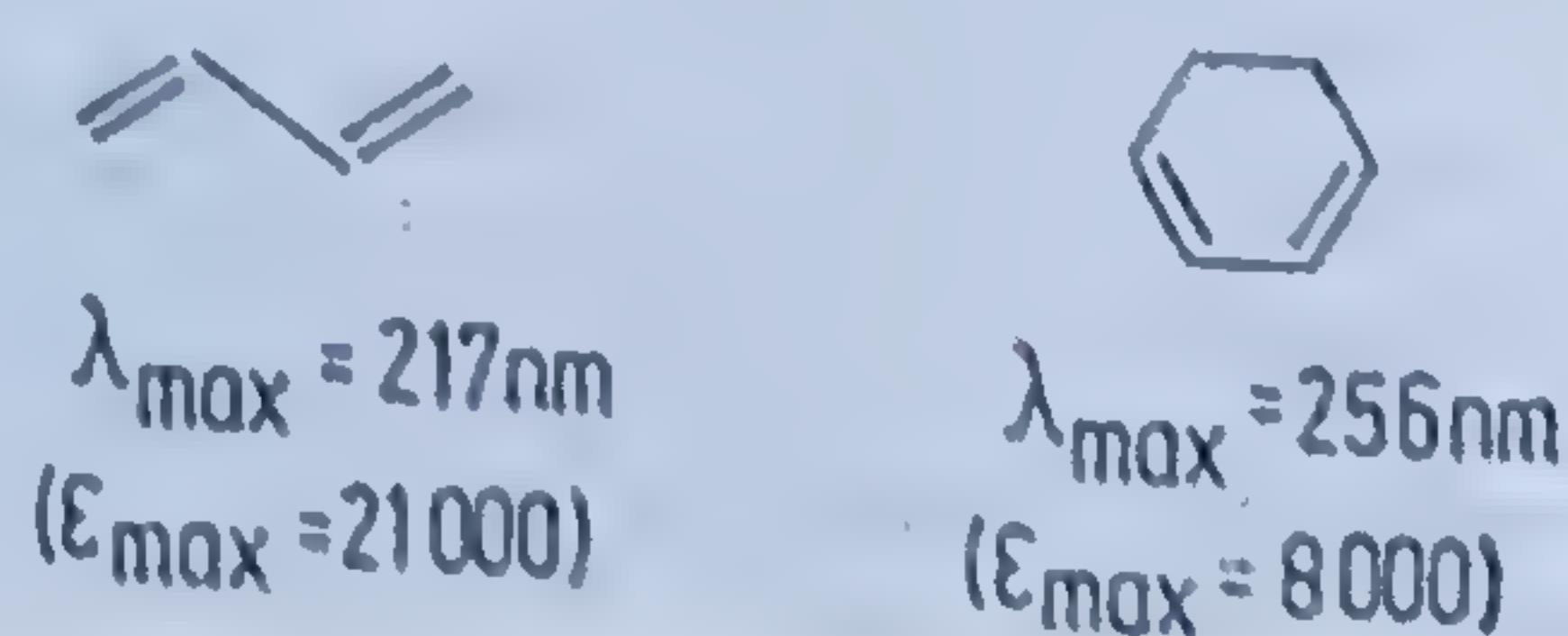


În urma dezvoltării metodelor de analiză mulți alți compuși alenici au fost izolați din plante superioare, insecte și chiar unele vertebrate.

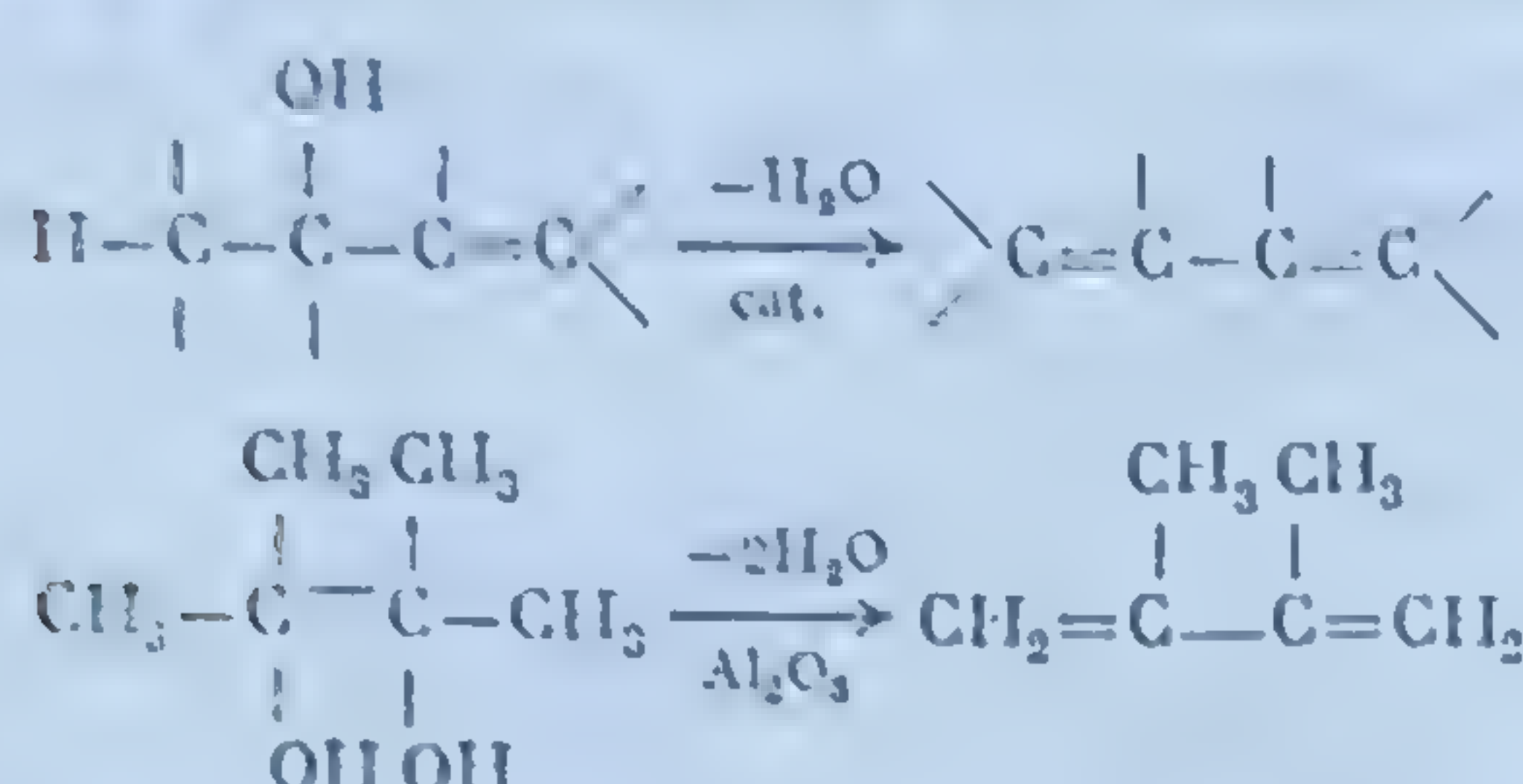
D. cu duble legături conjugate. D. care au cele două duble legături separate de o simplă legătură (duble legături conjugate, $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), poartă numele de d. conjugate. Ele constituie o clasă de compuși importanți în sinteza organică, iar unii reprezentanți ai clasei (butadiena, izoprenul) sînt produși și utilizați pe scară largă în industrie, mai ales în industria de polimeri. Interacțiunea electronică dintre cele două duble legături influențează atât proprietățile fizice, cât și pe cele chimice ale d. conjugate. Prin conjugarea celor două duble legături conținutul energetic al moleculei se micșorează, se produce o stabilizare (energia de conjugare este de 14,7 kJ/mol). Totodată, prin conjugare se produce o modificare a distanțelor interatomice. Astfel, simpla legătură între atomii C_2-C_3 are o lungime de 1,483 Å, față de 1,54 Å, cît măsoară legăturile $\text{C}-\text{C}$ din alcani. Cel mai simplu reprezentant al clasei, butadiena, există sub forma a doi conformeri:



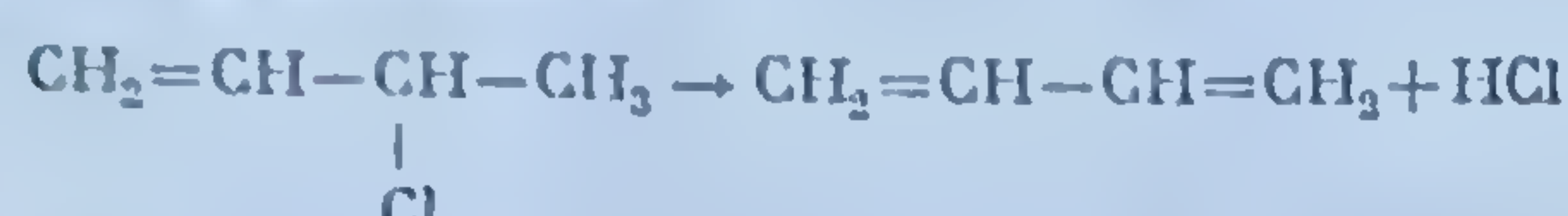
dintre care conformerul *s-trans* reprezintă 96–97% la temperatura obișnuită. Diferența de energie dintre cei doi conformeri este de 9,6 kJ/mol. Influența reciprocă dintre cele două legături conjugate se manifestă în proprietățile fizice ale d., de exemplu, în spectrul de absorbție în ultraviolet. Astfel, butadiena are o bandă de absorbție la 217 nm, deplasată spre roșu cu cca 50 nm față de etenă. Intensitatea acestei benzi ($\epsilon_{\text{max}} = 21\,000$) este aproximativ dublă față de cea a etenei. Poziția și intensitatea benzii de absorbție în sistemele conjugate depinde de conformația catenei. Astfel, 1,3-ciclohexandiena, în care sistemul cromofor este obligat să adopte o conformație *s-cis*, absoarbe la o lungime de undă considerabil mai mare, dar cu coeficient de extincție mult mai mic decît butadiena:



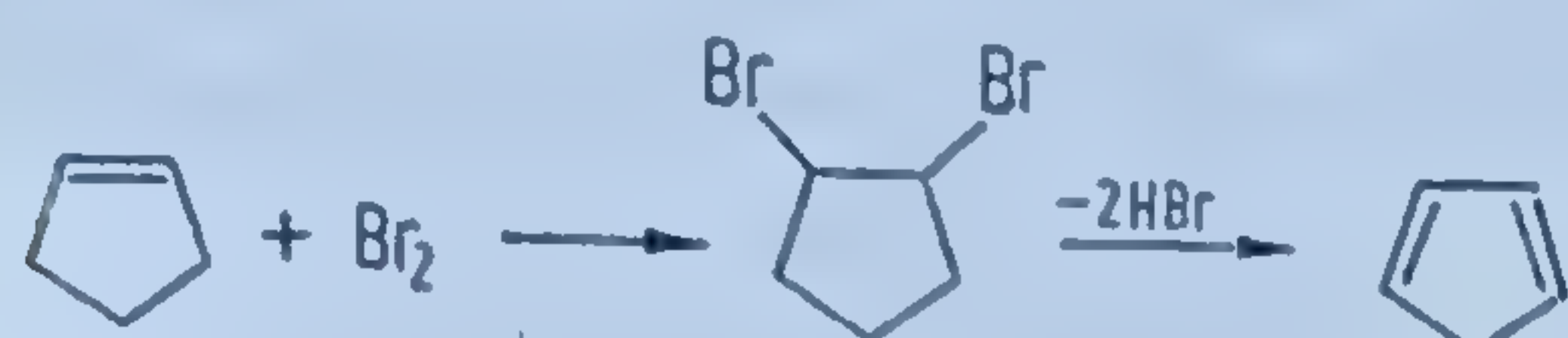
Conjugarea dublelor legături influențează, de asemenea, reacția luminii, producând o exaltație a refracției moleculare. Metodele folosite pentru obținerea d. sunt, în general, reacții de eliminare. Astfel, prin deshidratarea hidroxiolenelor sau a diolilor vicinali în cataliză omogenă sau heterogenă se obțin d. conjugate:



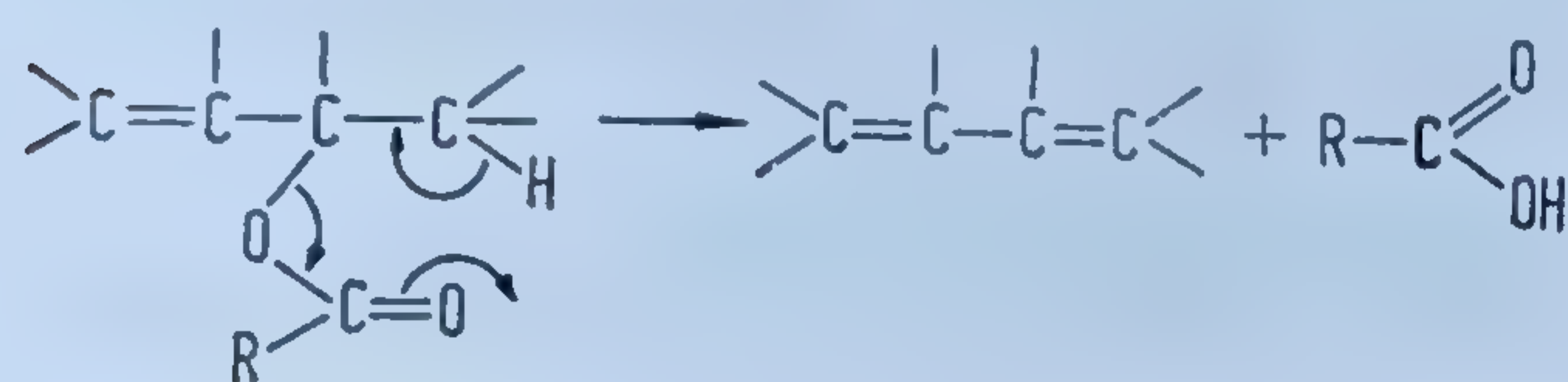
Dehidrohalogenarea halogenoolefinelor în cataliză bazică conduce de asemenea la d. conjugate:



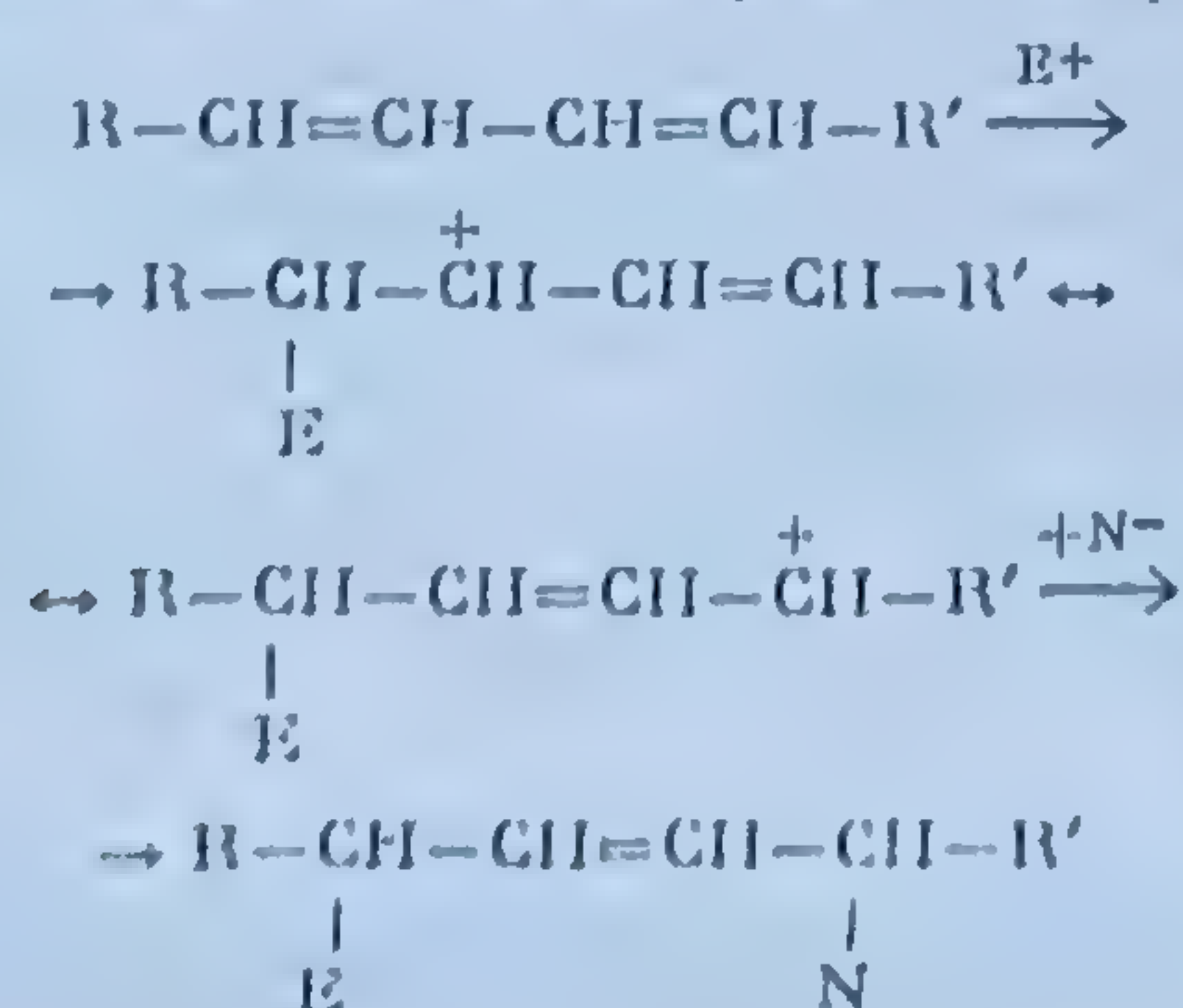
O variantă a acestei reacții este dubla dehidrohalogenare a compuşilor dihalogenați, în prezența bazelor. Un exemplu de utilizare a acestei reacții este obținerea ciclopentadienei pornind de la ciclopentenă (N.D. Zelinski):



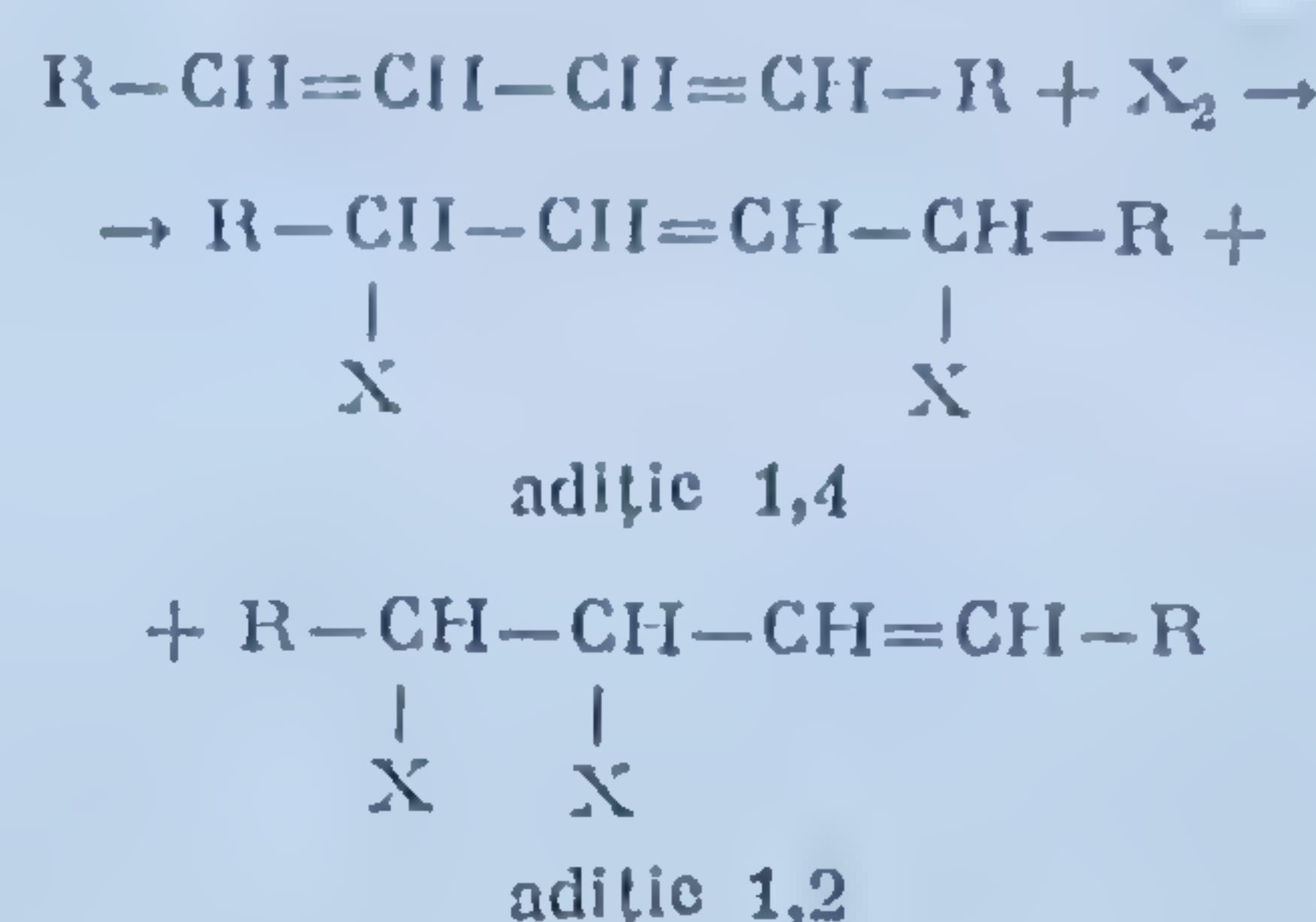
Eliminarea de acizi carboxilici din esteri nesaturați sau alți derivați funcționali ai acizilor carboxilici constituie o altă metodă de sinteză a d. conjugate:



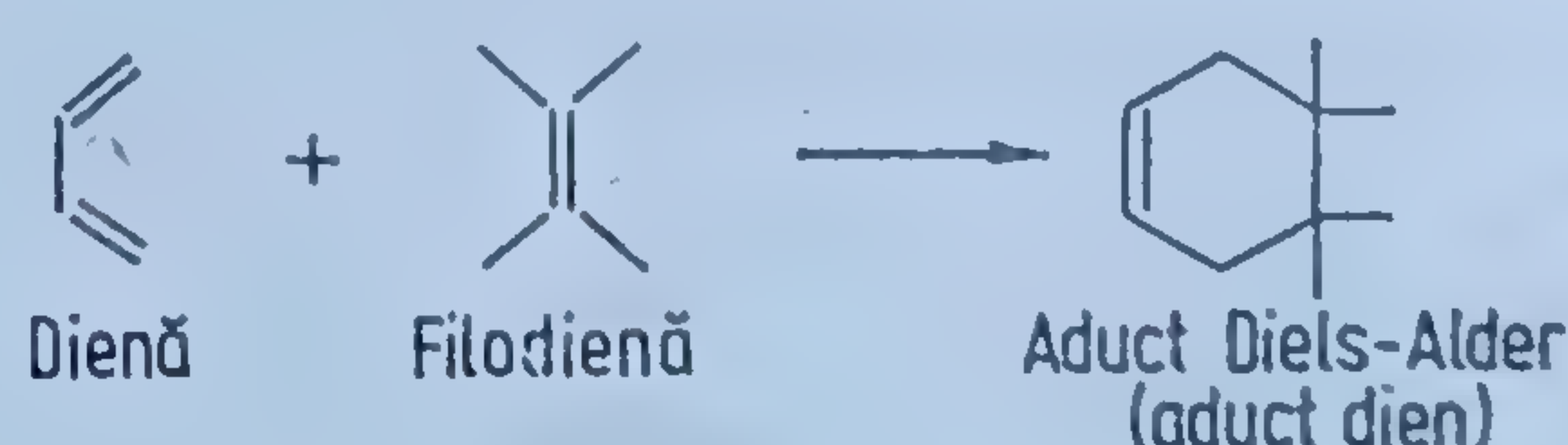
Având în vedere importanța industrială deosebită a primilor termeni ai seriei, butadiena și izoprenul, s-au elaborat pentru aceștia procedee industriale specifice de sinteză (v. *Butadienă*, *Izopren*). Cele mai caracteristice reacții ale d. conjugate sunt reacțiile de adiție. Sistemul de duble legături conjugate se comportă în cele mai multe cazuri ca un sistem nesaturat unitar, la care adiția se face în pozițiile marginale 1,4, iar dubla legătură rămasă apare în pozițiile 2,3. Carbocationul care ia naștere prin adiția unui fragment electrolit E^+ la unul din capetele sistemului, este un carbocation alilic, ceea ce favorizează acest mod de desfășurare a reacției:



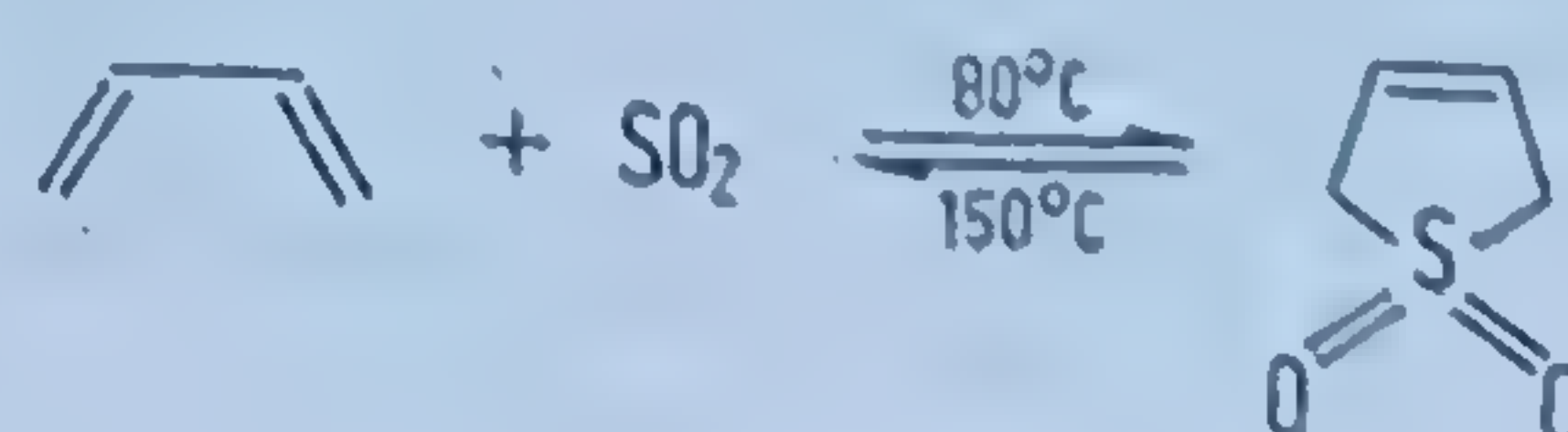
Adițiile 1,4 specifice sistemelor cu două duble legături conjugate au fost observate pentru întâia oară de J. Thiele, în 1899, și s-au dovedit a fi de o mare importanță în chimia organică. Alături de produsul de adiție 1,4 se obține, de obicei în cantități mai mici, și produsul de adiție 1,2. Astfel, prin adiția unui mol de brom la butadienă se obține 1,4-dibromobutenă-2 (90%) și puțină 1,2-dibromobutenă-3 (10%). Adiția de clor este mai puțin selectivă; se obține amestec aproape egal al celor doi produși. Cu exces de halogen se obține produsul de adiție la ambele duble legături:



La adiția de hidracizi raportul între produșii de adiție 1,2 și 1,4 este dependent de temperatura la care are loc reacția. La temperatură joasă predomină produsul de adiție 1,2, iar la temperatură mai ridicată cel de adiție 1,4. D. conjugate au afinitate mare pentru electroni, de aceea, spre deosebire de alchene, d. pot fi reduse la alchene prin tratare cu metale cu potențial de ionizare scăzut (sodiu sau amalgam de sodiu) și donori de protoni (alcool, apă sau acizi). Cu excepția butadienei, care în aceste condiții polimerizează, reducerea conduce la produși de adiție ai hidrogenului în pozițiile 1,4. D. conjugate dau reacții de cicloadiție (4+2) cu alchenele, formând compuşii cu inel de 6 atomi. Reacția poartă numele de sinteză dien sau reacție Diels-Alder, după numele descoperitorilor ei, F. Diels și K. Alder (1928). Este una dintre metodele sintetice cu cele mai vaste aplicații pentru obținerea de compuşii mono- și poli-ciclici. (V. *Dien*, *sinteza*~):



Se cunosc și alte reacții de cicloadiție ale d. conjugate. Astfel, acestea reacționează cu dioxidul de sulf la cald dând sulfone ciclice. La temperaturi mai ridicate aceste sulfone elimină dioxidul de sulf și refac d. (reacție chelatropică):



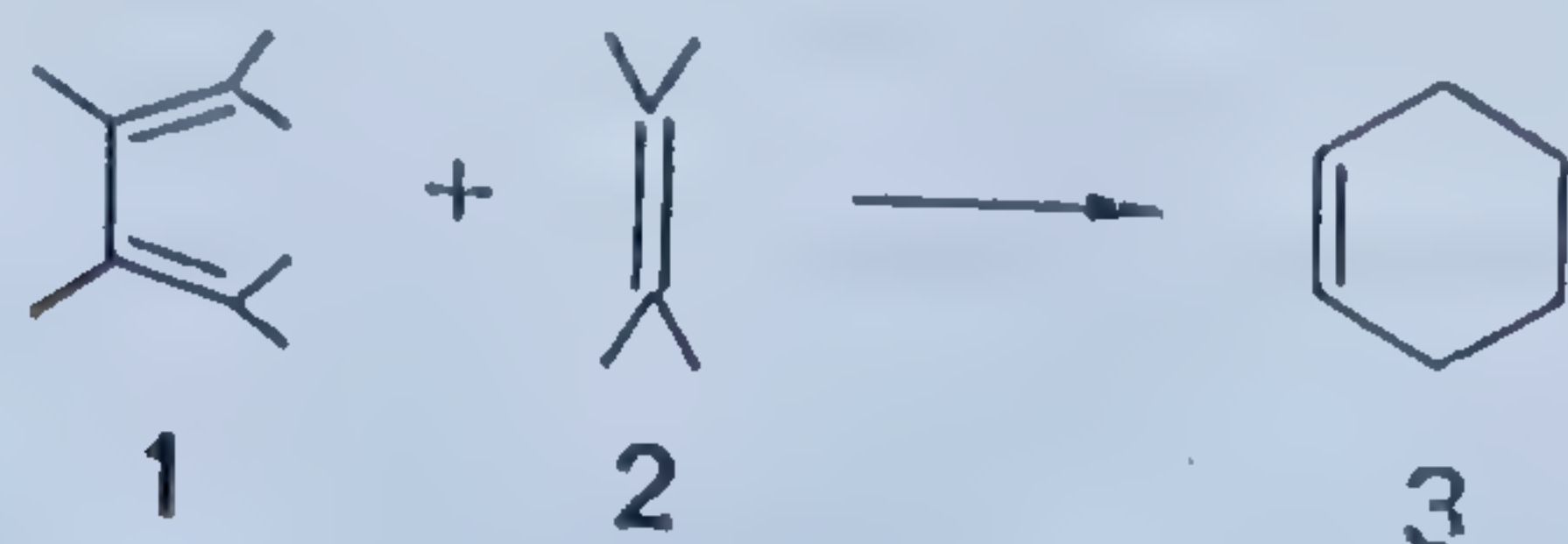
Polimerizarea este reacția cu cea mai mare importanță practică a d. conjugate. Se obțin pe această cale elastomeri mult utilizați (v. *Polimerizare*).

D. cu duble legături izolate conțin duble legături separate printr-o catenă saturată, formată din unul sau mai mulți atomi de carbon. În aceste condiții influența reciprocă a dublelor legături este neglijabilă. Metodele de obținere și proprietățile acestor compuşii sunt întru totul asemănătoare celor ale alchenelor simple. O reacție deosebită a d. cu duble legături aflate în pozițiile 1,5 este transpoziția Cope (migrare sig-

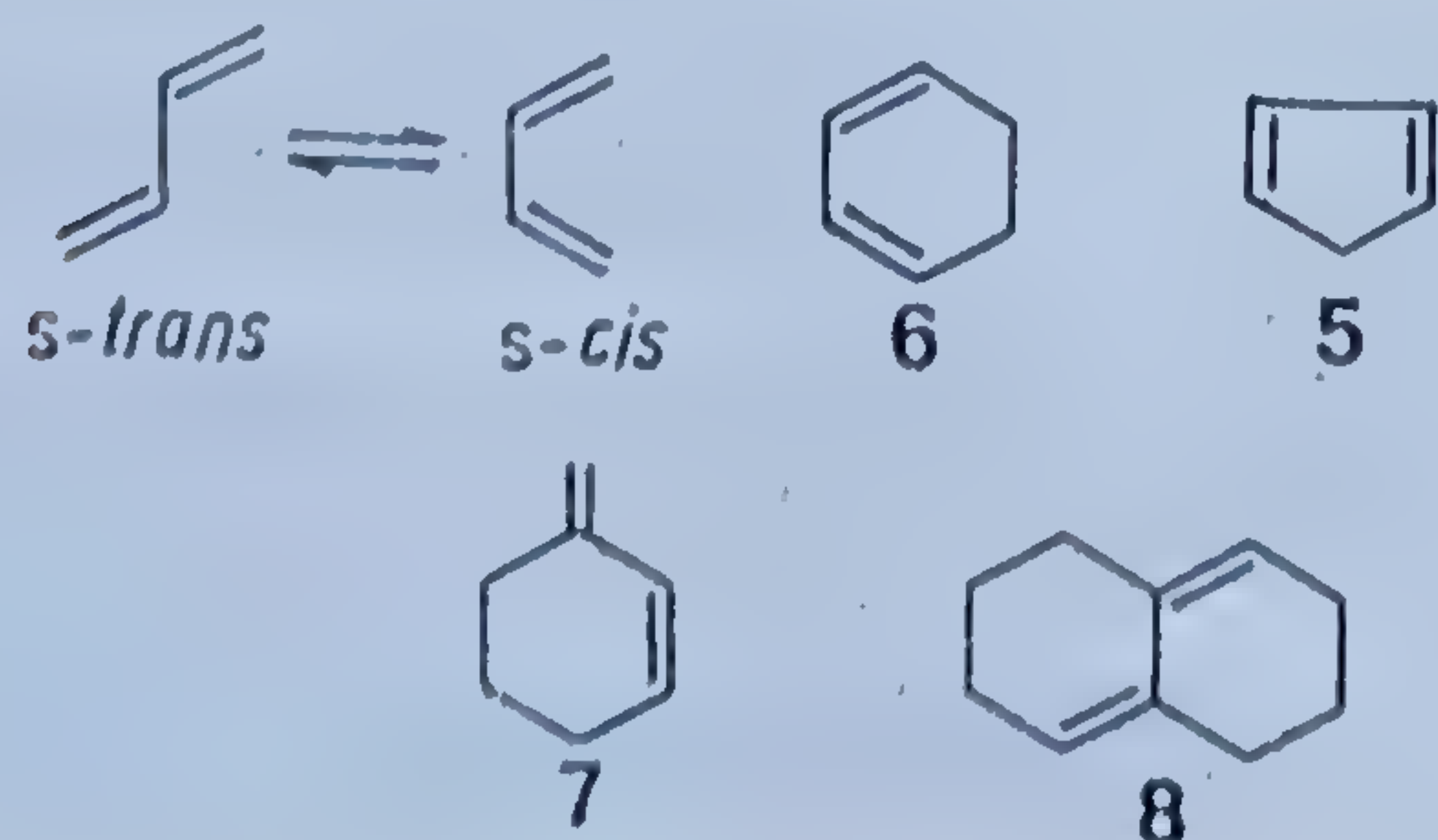
matropică 1,3):



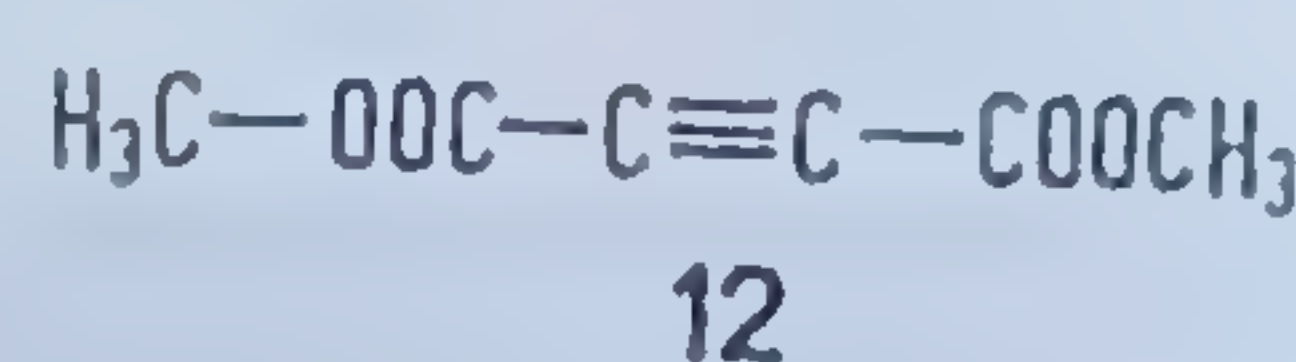
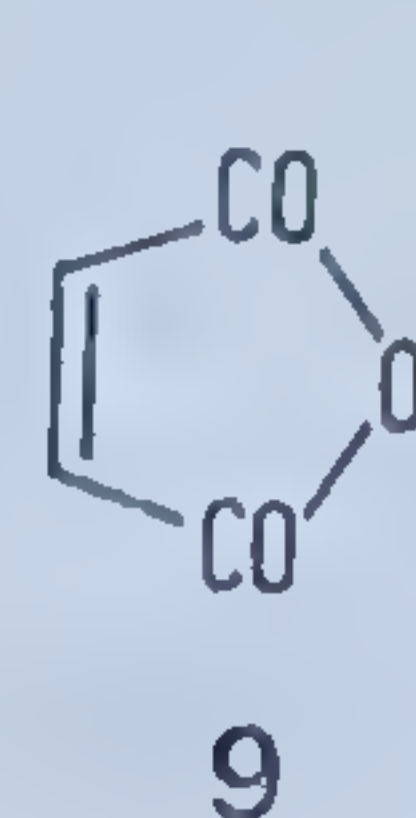
DIEN, SINTEZA ~, reacție de cicloadiție [4+2] a unei diene cu o dienofilă, cu formare de sisteme ciclice cu inel de șase atomi:



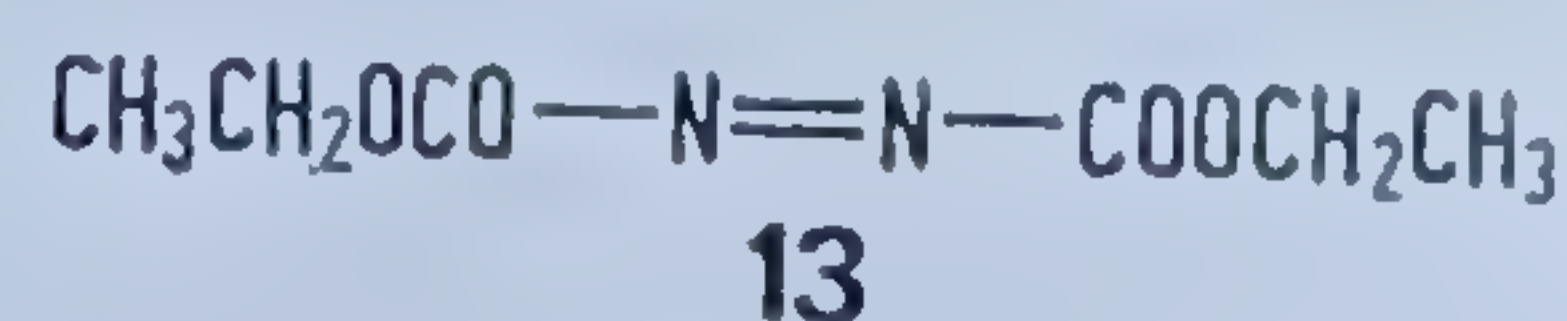
Sinteza dien a fost descoperită în 1928 de Otto Diels și Kurt Alder. Primele sinteze dien au fost semnalate la începutul secolului de Wieland (1906), care observă că unele diene dimerizează la încălzire, și, independent, de Albrecht (1906), care a descris reacția ciclopentadienei cu *p*-benzochinona și a izolat aducții de tipul 1:1 și 1:2 (dienă:chinonă). Diels și Alder stabilesc (1928) structura compuşilor lui Albrecht și extind aceste cercetări într-o serie de lucrări, în care demonstrează generalitatea acestei reacții și formulează principiile regio- și stereo-chimice ale sintezei dien, lucrări pentru care în 1950 primesc Premiul Nobel. În literatura chimică denumirea preferată pentru această reacție este de reacție Diels-Alder. Atât componenta dienică, cât și dienofila pot fi de o mare varietate structurală, ceea ce face ca sinteza dien să constituie în prezent una din cele mai eficiente metode sintetice de obținere a sistemelor ciclice de șase atomi. Eforturile deosebite, experimentale și teoretice, care au condus la o mai bună înțelegere a efectelor electronice și sterice ce guvernează această reacție, au permis explicarea regio- și stereo-selectivității sintezei dien, iar exploatarea rațională a acestei reacții a condus la sinteza unei mari varietăți de compuși de interes practic. Interesul sintetic și teoretic pentru reacția Diels-Alder cunoaște în prezent un curs ascendent, anual publicându-se sute de articole care largesc continuu aria de exemple clasice, dar adaugă și aspecte inedite, cum ar fi utilizarea de diene heterosubstituite și reacții cu noi dienofile. Se studiază intens cicloadițiile intramoleculare, efectele catalizatorilor Lewis, inclusiv a celor cu liganzi chirali, efectul apei, cicloadiții în interiorul unor cavități moleculare (de exemplu în dextrine), cicloadiții în micle, caracterul sincron al cicloadiției, reacții retro-Diels-Alder etc. Sintezele Diels-Alder decurg numai cu diene-1,3 având configurație *s-cis*. Dienele aciclice stabile termodinamic în configurație *s-trans* reacționează sub forma



izomerului *s-cis*, cu care se află în echilibru. Dienele ciclice, ca de exemplu ciclopentadiena (5) sau ciclohexadiena (6) având dublele legături în configurație *s-cis*, sînt mult mai reactive în sinteza dien. Dienele cu duble legături rigidizate în configurație *s-trans*, cum ar fi compuşii 7 și 8 sînt total inerte în sinteze dien. Dienofilele sînt componente cu dubla sau tripla legătură homonucleară, $>C=C<$, substituite cu una sau mai multe grupări atrăgătoare de electroni, legături $-N=N-$, sau legături heteronucleare $>C=O$, $>C=N$, $-N=O$ etc.



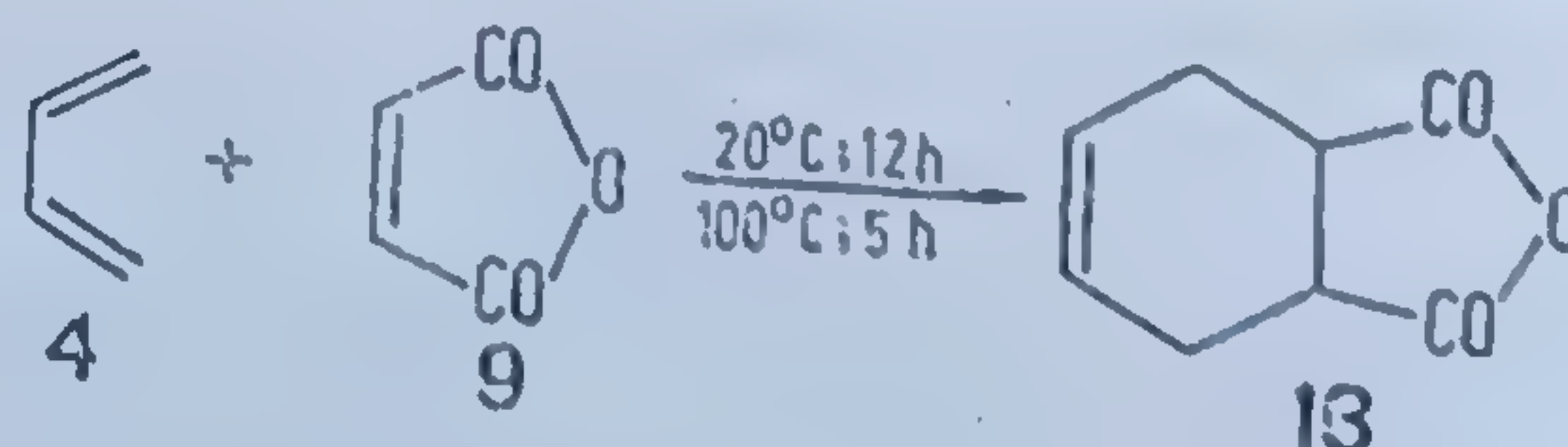
Anhidrida maleică (9) și benzochinona (10) conțin duble legături activate de legăturile $C=O$ adiacente. Tripla legătură din esterii 9 și 10 este activată de grupările carbometoxi.



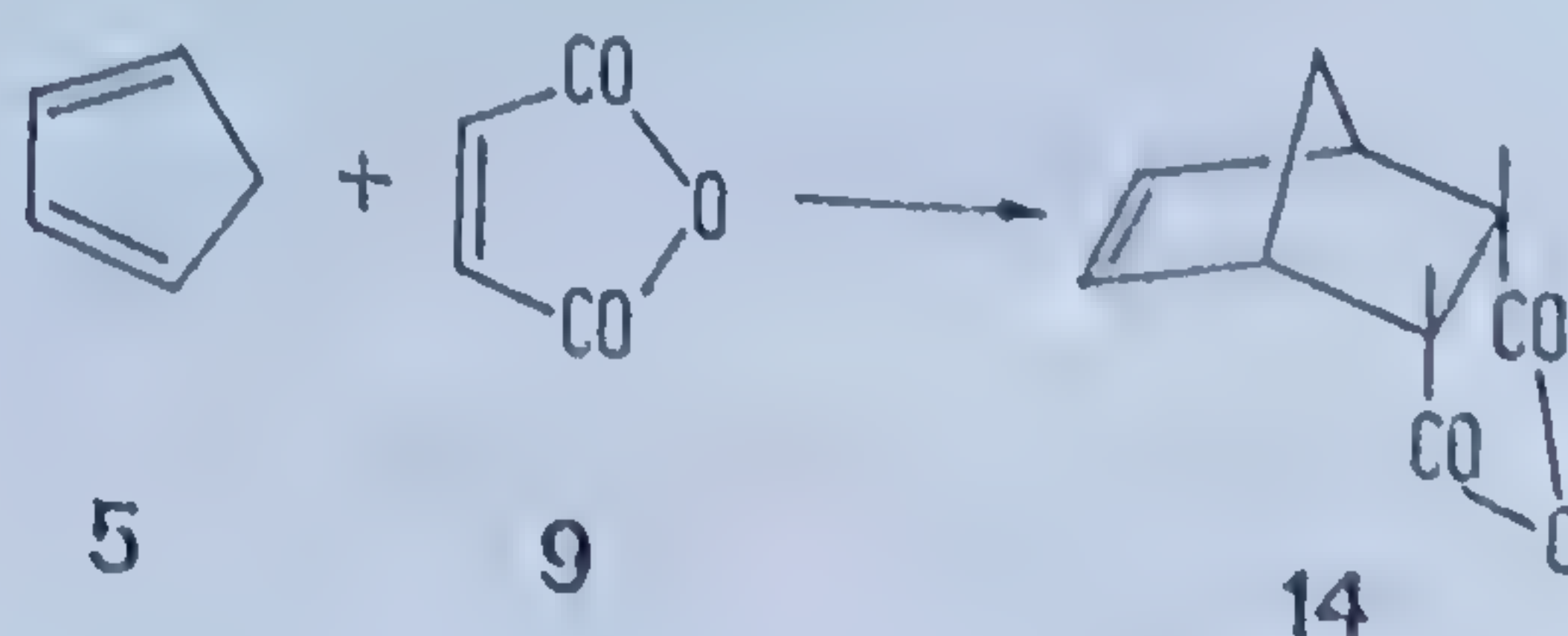
Esterul azidodicarboxilic 13 are dubla legătură activată de grupările carbometoxi.

EXEMPLE DE SINTEZE DIEN

Butadiena reacționează cu anhidrida maleică în benzen, la 100°C, cu formarea de aduct dien cu randament cantitativ:

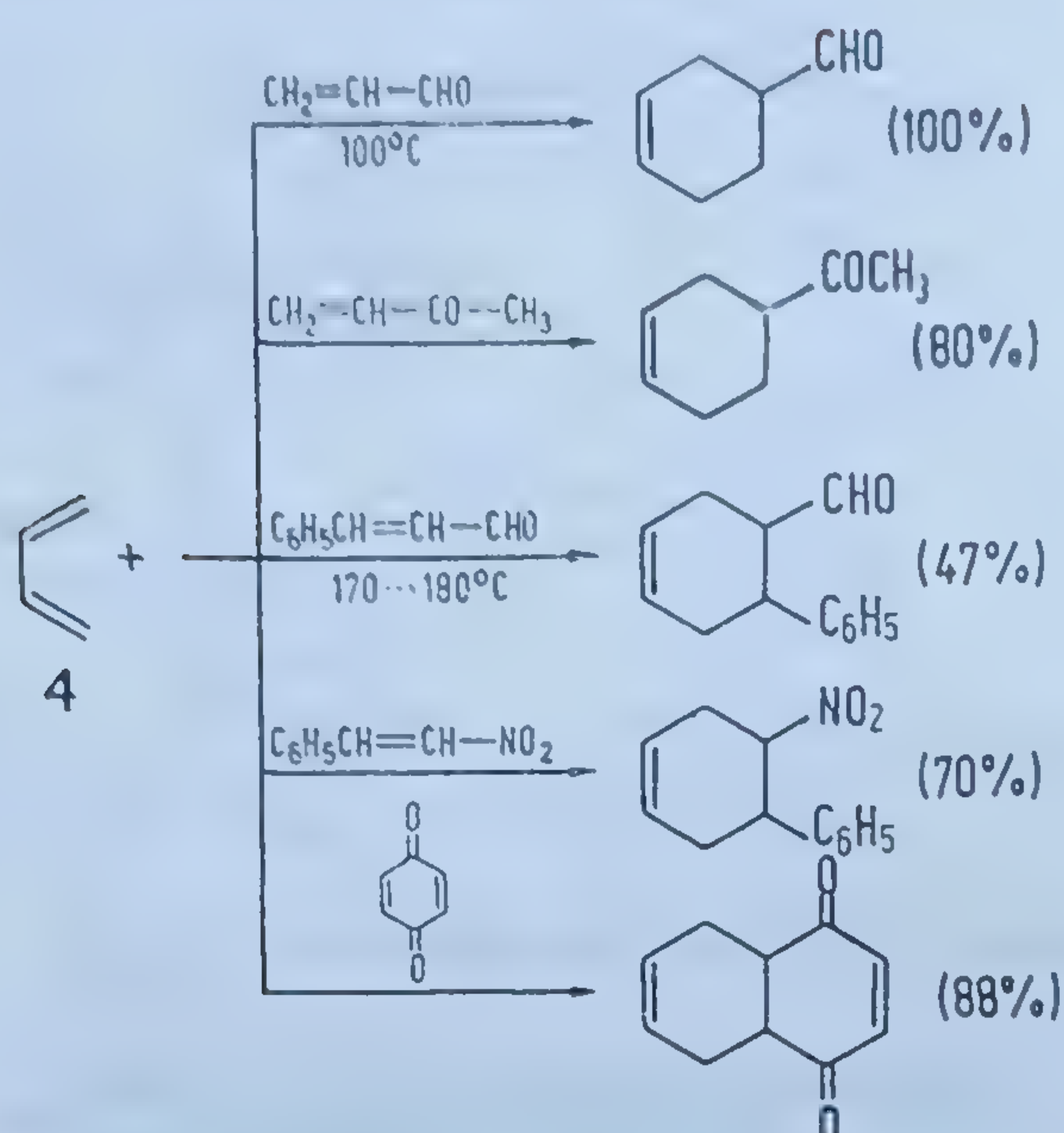


Ciclopentadiena, mai reactivă decât butadiena, formează cu anhidrida maleică (0°C, randament 100%) derivatul de norbornenă cu configurație *endo*:

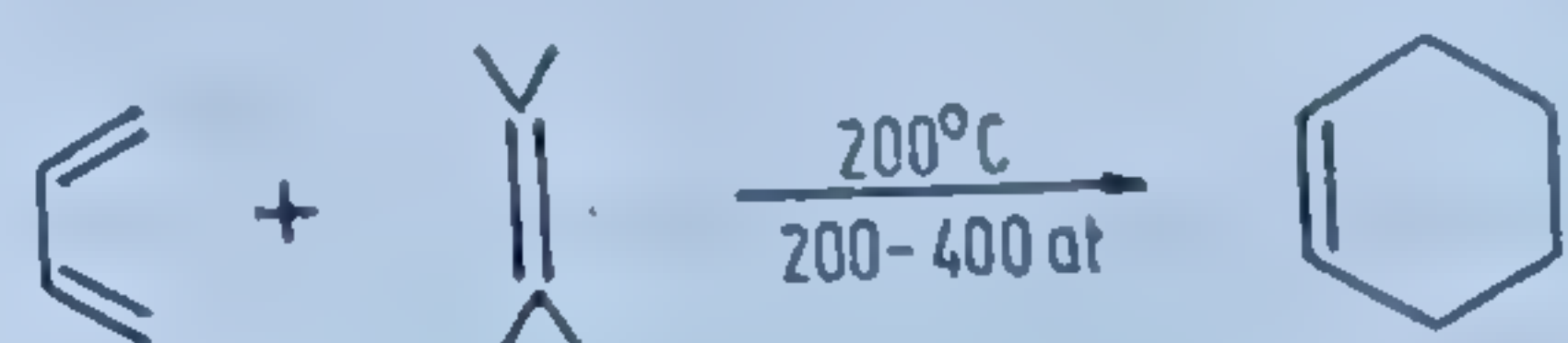


Reactivitatea mai redusă a butadienei se observă și în alte cicloadiții, cum ar fi cu acroleina, metilvinilcetona, aldehida

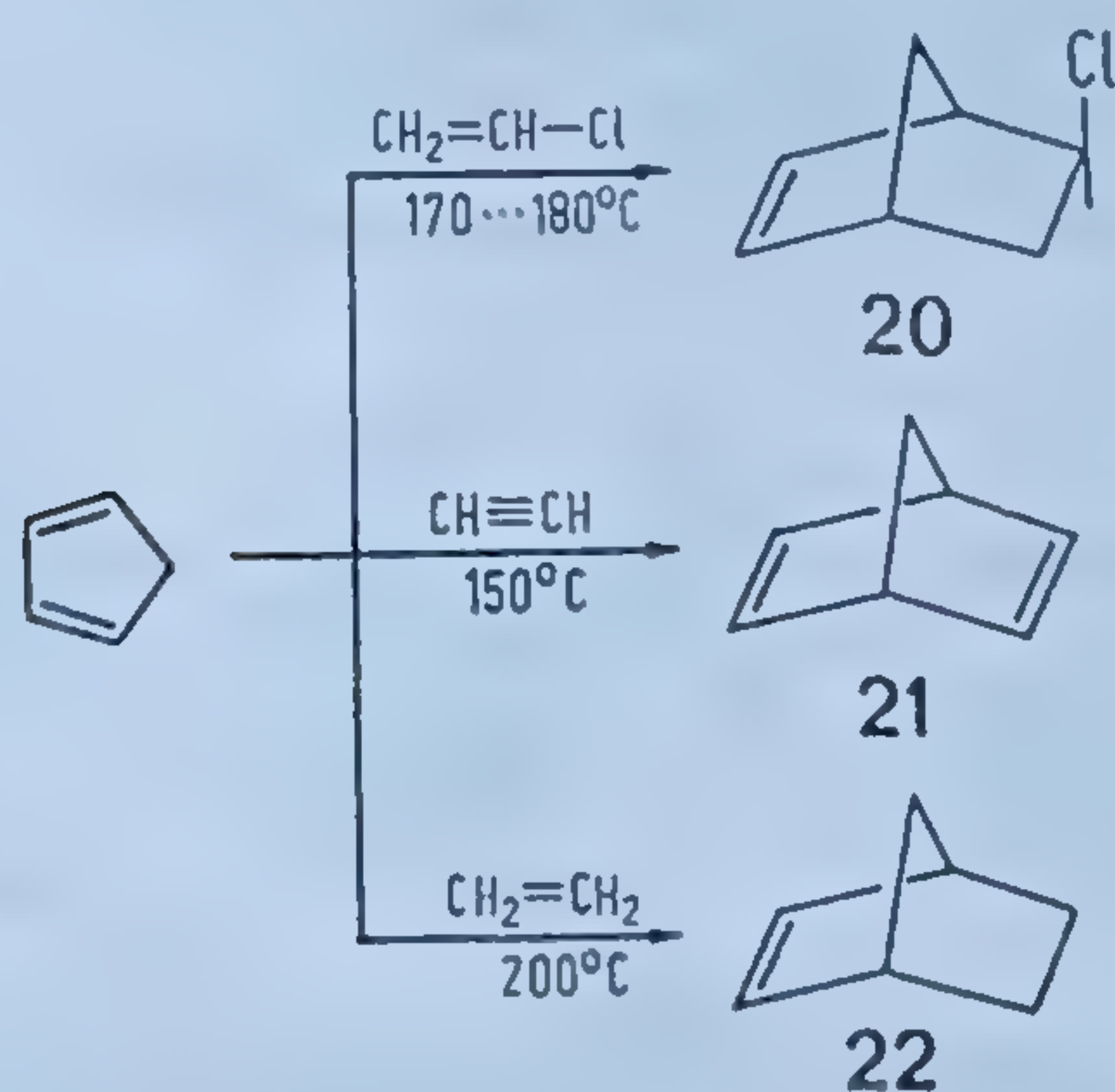
cinamică, nitrostiren, benzoquinona :



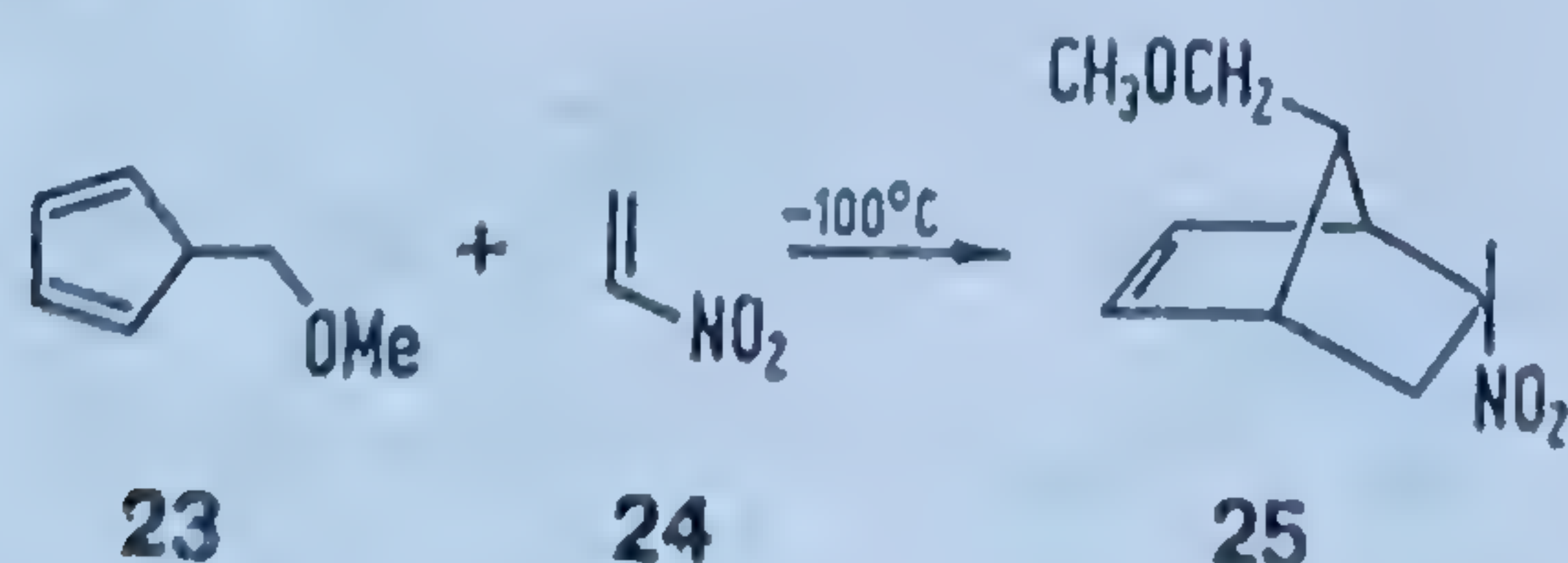
Etena este o dienofilă de reactivitate redusă, reacționând cu butadiena în condiții severe de temperatură și presiune :



Reactivitatea redusă a etenei se observă și în reacția cu ciclopentadiena. Ciclopentadiena reacționează cu alchenele sau alchinele cu formare de compuși norbornenici, respectiv norbornadienici :

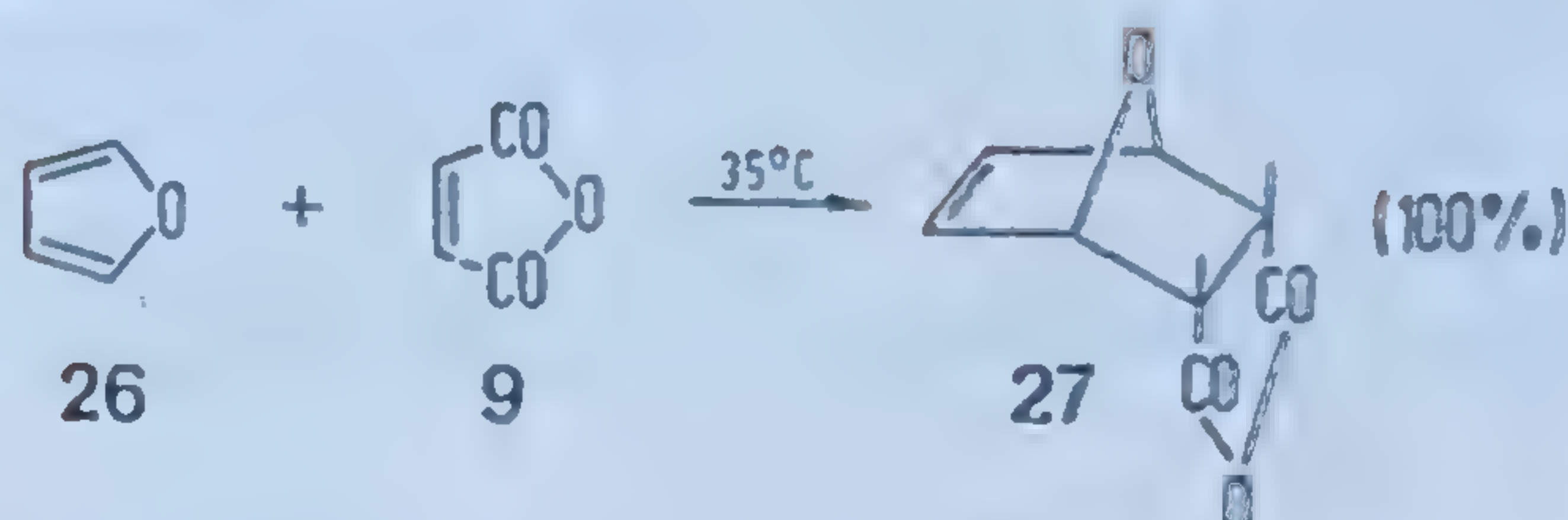


Nitroetena este o dienofilă extrem de reactivă. Cicloadiția cu ciclopentadiena 23, decurge chiar la -100°C , obținându-se aductul 25, un intermediar important în sinteze de prostaglandine :

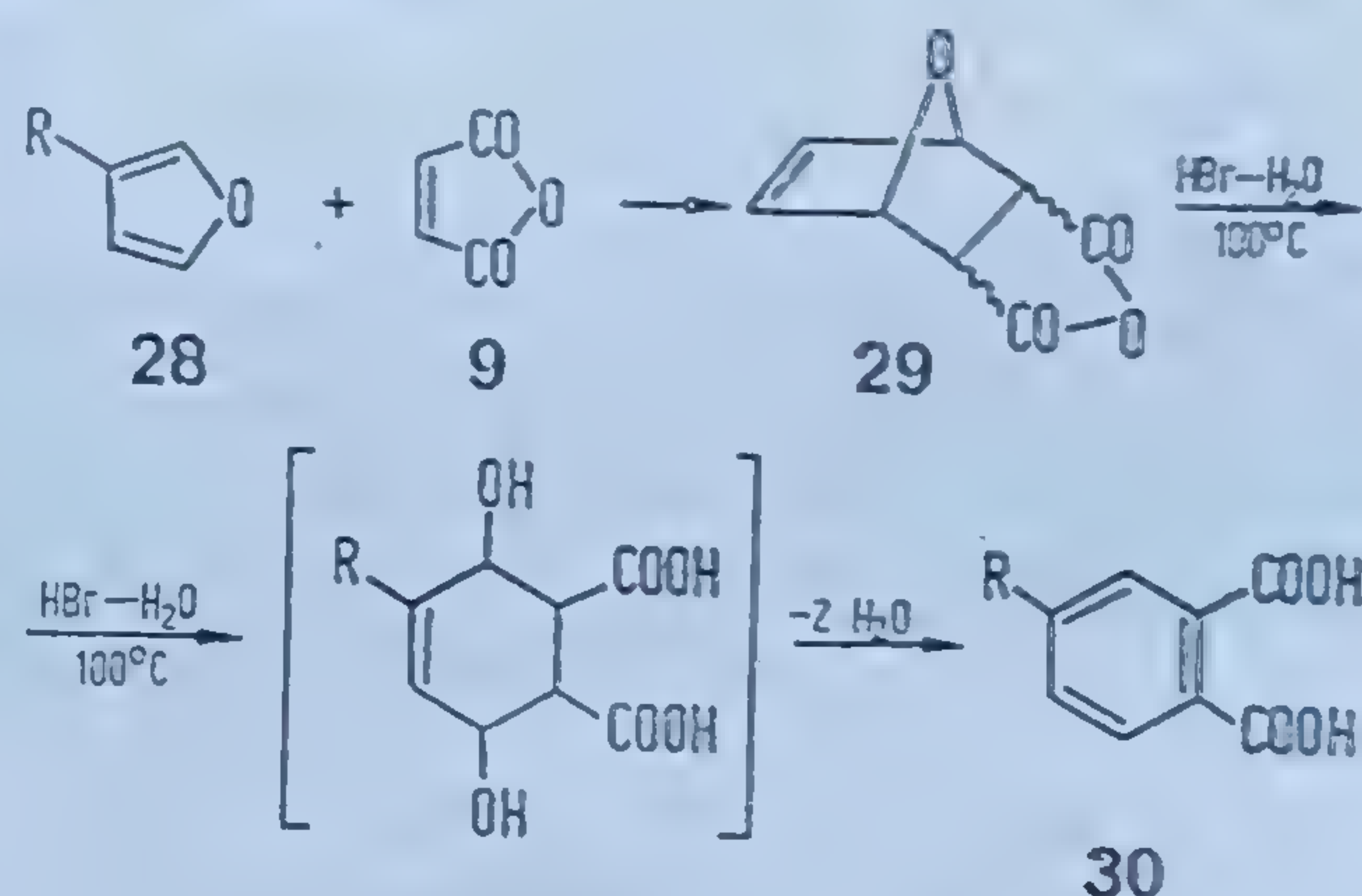


Furanul, deși considerat un compus heteroaromatic, reacționează cu dienofile, cum ar fi anhidrida maleică rezultând compuși

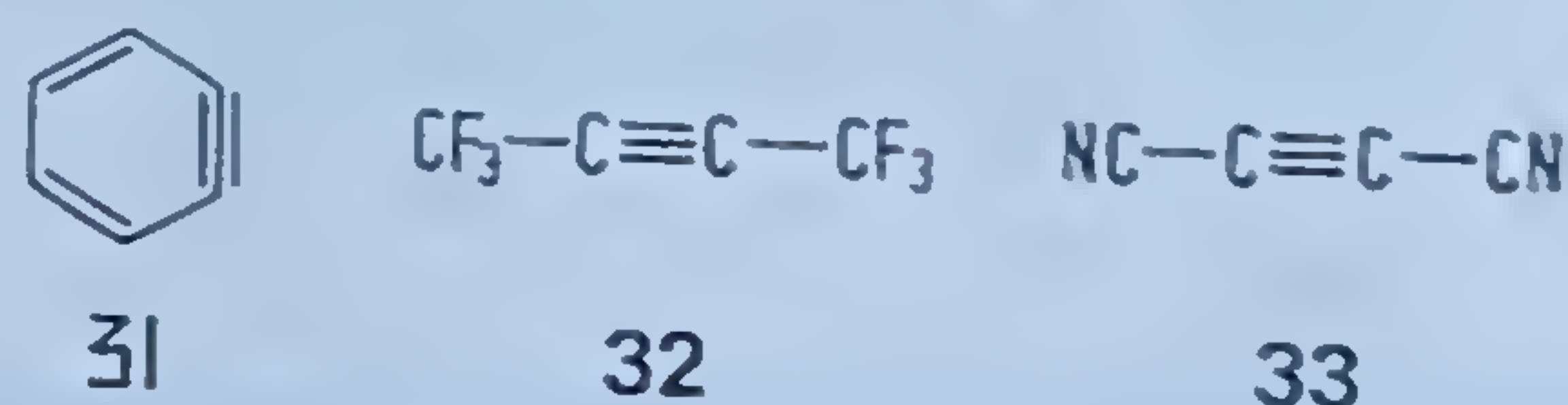
politefeli :



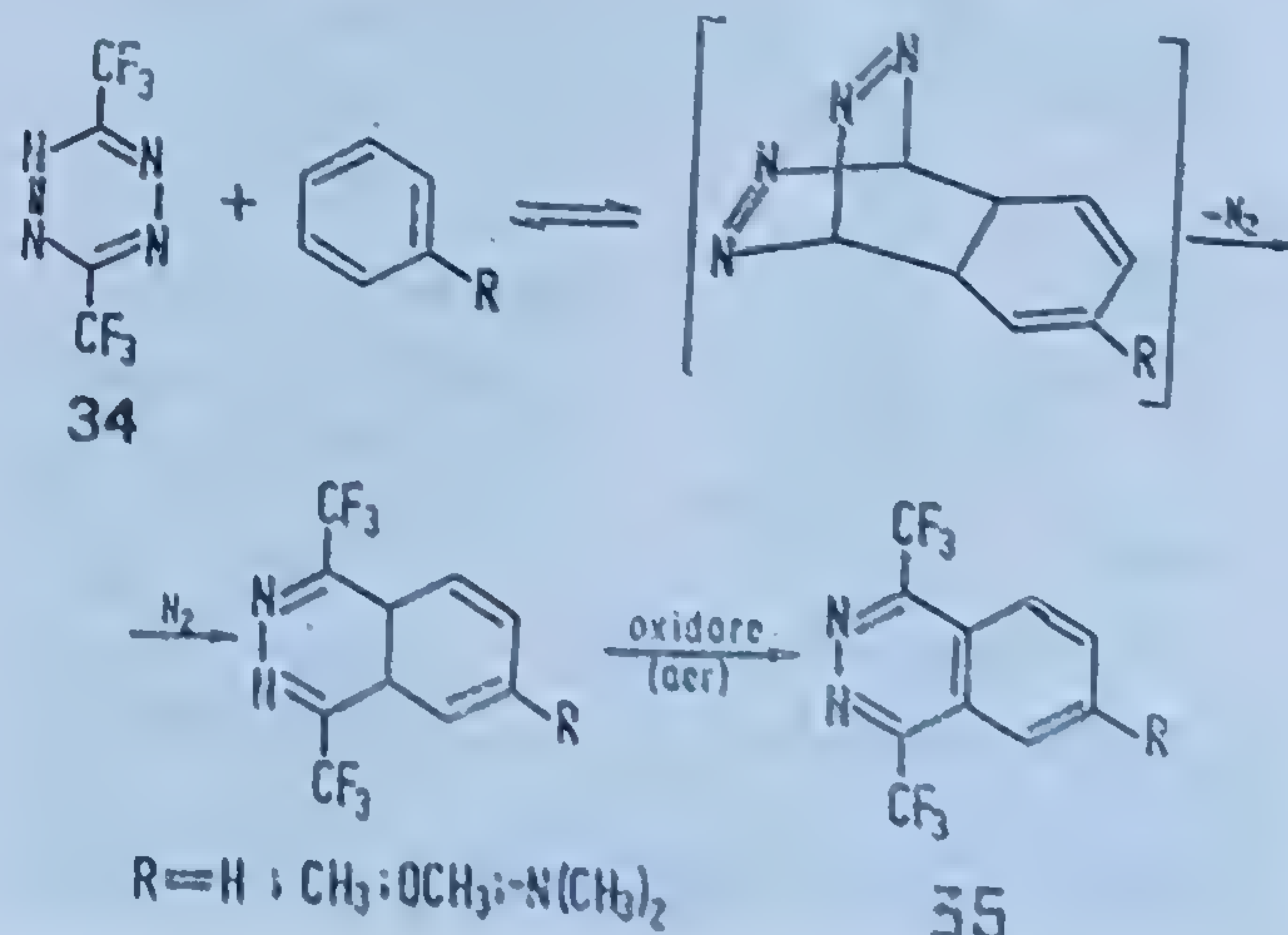
Aceste sinteze sunt utile pentru obținerea unor compuși aromatici, greu de preparat pe altă cale. Eterul biciclic 29 prin hidroliză și deshidratare se transformă în hidrocarburi aromatice mononucleare :



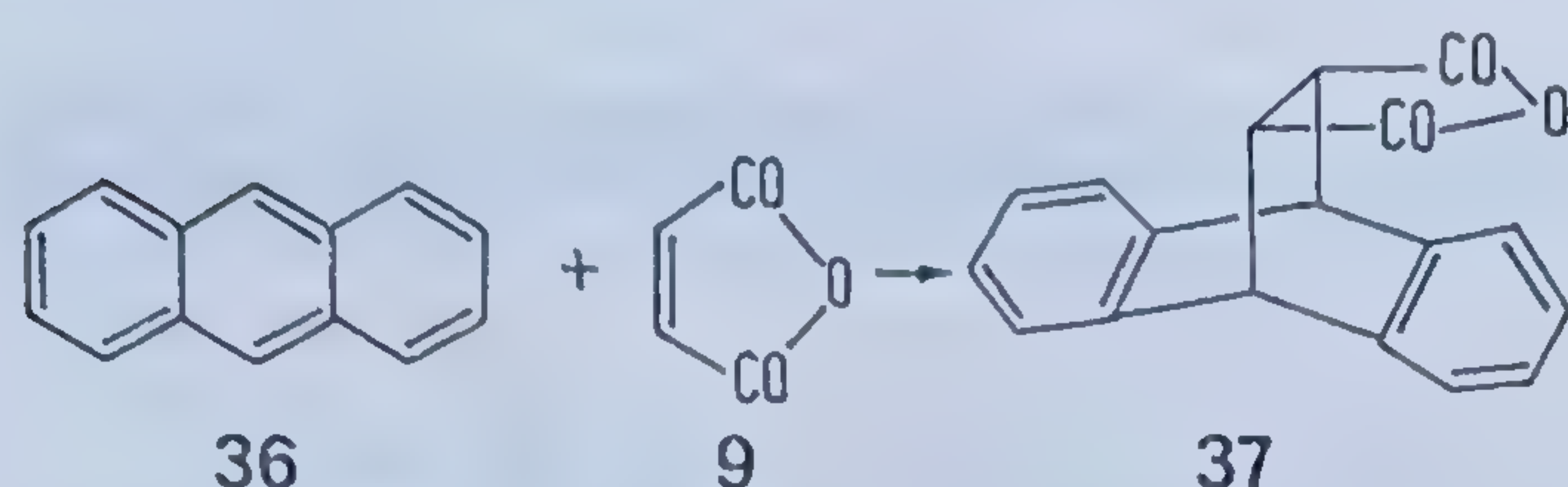
Multă vreme s-a considerat că benzenul este inert în reacții de acest tip. Fiind prototipul sistemului aromatic cu 6 electroni π , benzenul prezintă o tendință redusă să reacționeze atât ca dienofilă, cât și ca diene, în cicloadiții $[4+2]$. Excepțiile s-au semnalat doar în cazurile în care dienofila este extrem de reactivă, cum ar fi derivații ai dehidrobenzenului (v. *Dehidrobenzen*), hexafluoro-2-butina (32), dicianacetilena (33) :



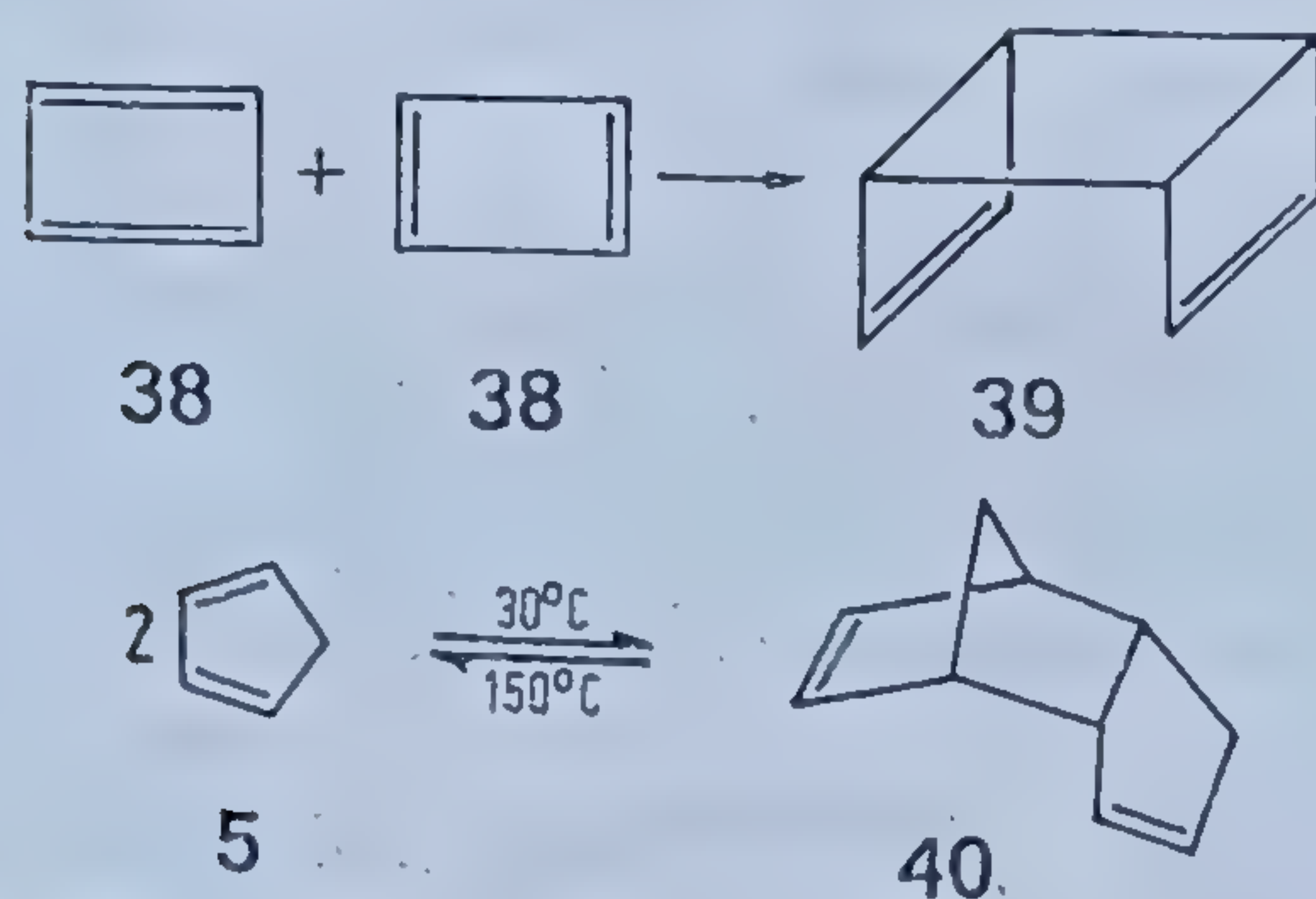
Se cunosc foarte puține cazuri în care benzenul și derivații monosubstituiți ai benzenului au rolul de dienofile. Bis(tri-fluorometil)-tetrazina 34, o diene foarte săracă în electroni, este foarte reactivă în reacții $[4+2]$ cu cerință electronică inversă; reacționează cu benzenul și compuși monosubstituiți ai benzenului (6-24 h, $110-140^{\circ}\text{C}$, randament 30-87%), cu formare de ftalazine :



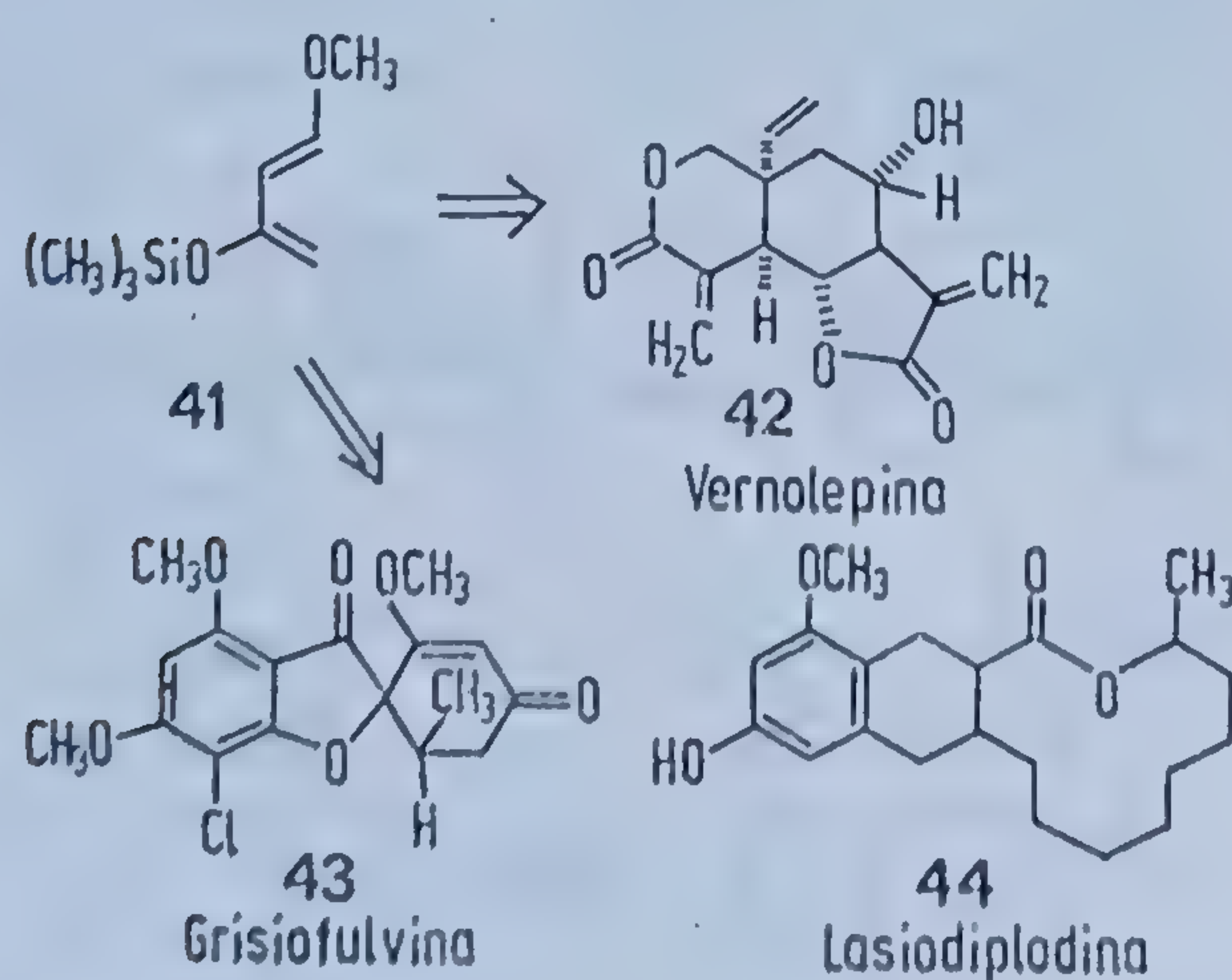
Antracenu, cu un caracter aromatic mai redus ca al benzenului, reacționează cu anhidrida maleică, cu formarea unui aduct cu un randament practic cantitativ. Una din cele mai reactive diene este ciclobutadiena, cunoscută prin caracterul anti-aromatic al sistemului π (4 electroni). În reacția de dimerizare, în care ciclobutadiena este atât diene, cât și dienofilă, rezultă compusul triciclooctadienic 39 (pentru alte exemple v. *Ciclobutadienă*):



Prin sinteza dien se captează și alți compuși instabili, cum ar fi benzinul. Antracenu reacționează cu benzinul cu formare de tripticen (v. *Dehidrobenzen*). Ciclopentadiena este, de asemenea, instabilă la temperatura camerei, dimerizează relativ ușor cu formare de compuși bicicloheptenici (v. *Ciclopentadienă*). Cicloreversia decurge la 150°C, cracarea provenind de fapt din izomerul rezultat ca urmare a unei transpoziții Cope

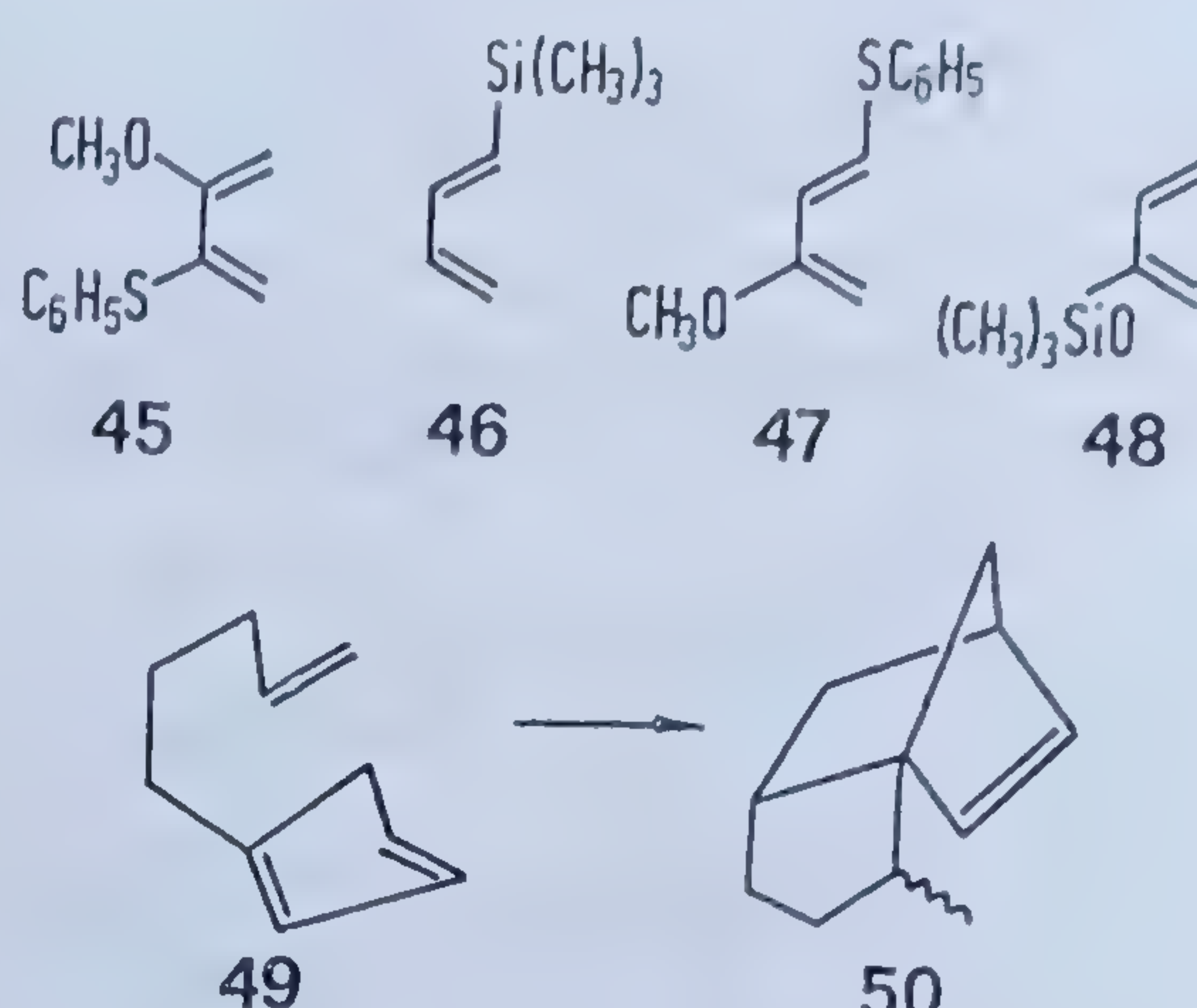


După 1974, de o importanță crescută sint dienele substituie cu heteroatomi (mai ales O, Si, S) folosite în sinteze totale de compuși naturali: vernolepina, grisiofulvina, lasiodiplodina etc.

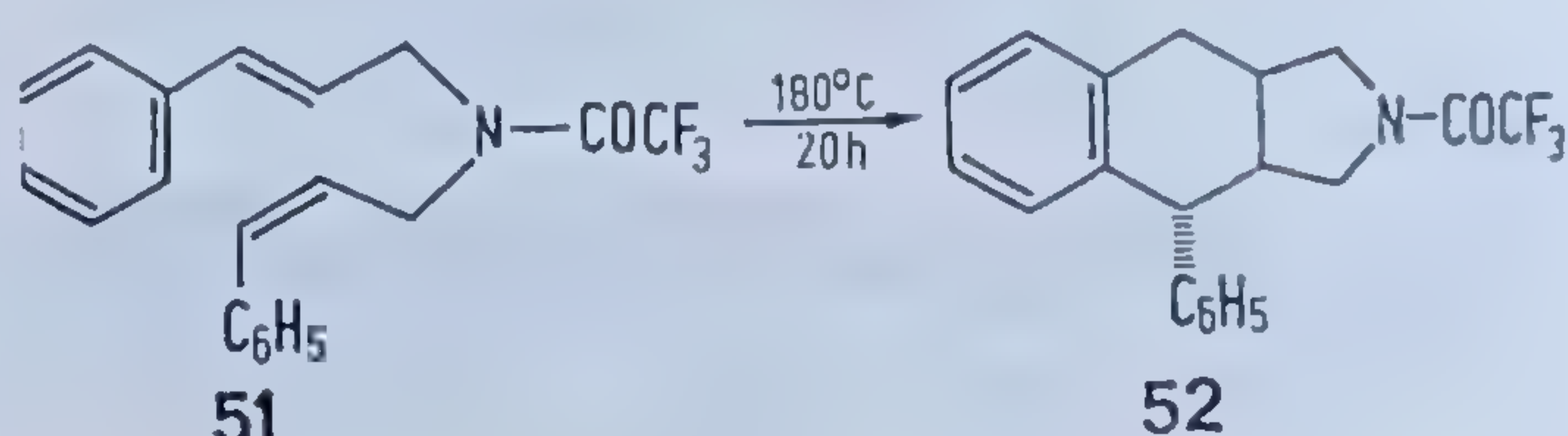


Sintezele dien intramoleculare sînt soluții foarte eficiente de obținere a produșilor naturali. Compusul 49 se ciclizează

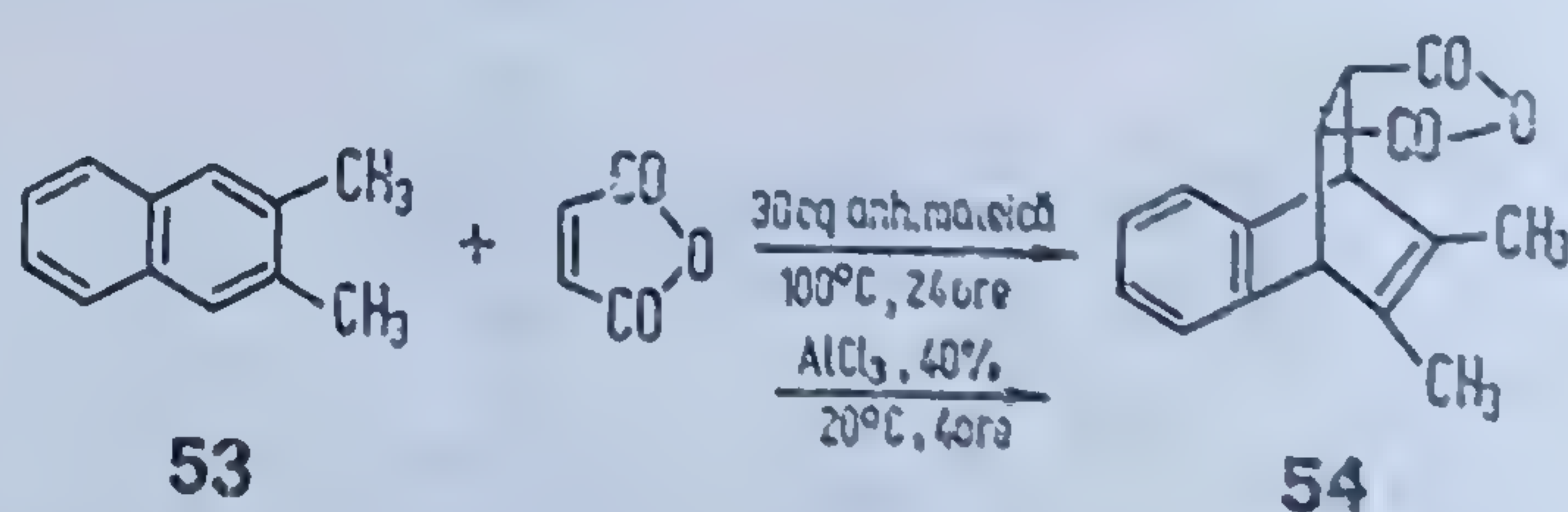
printr-o sinteză dien la compusul 50 cu schelet de cedren:



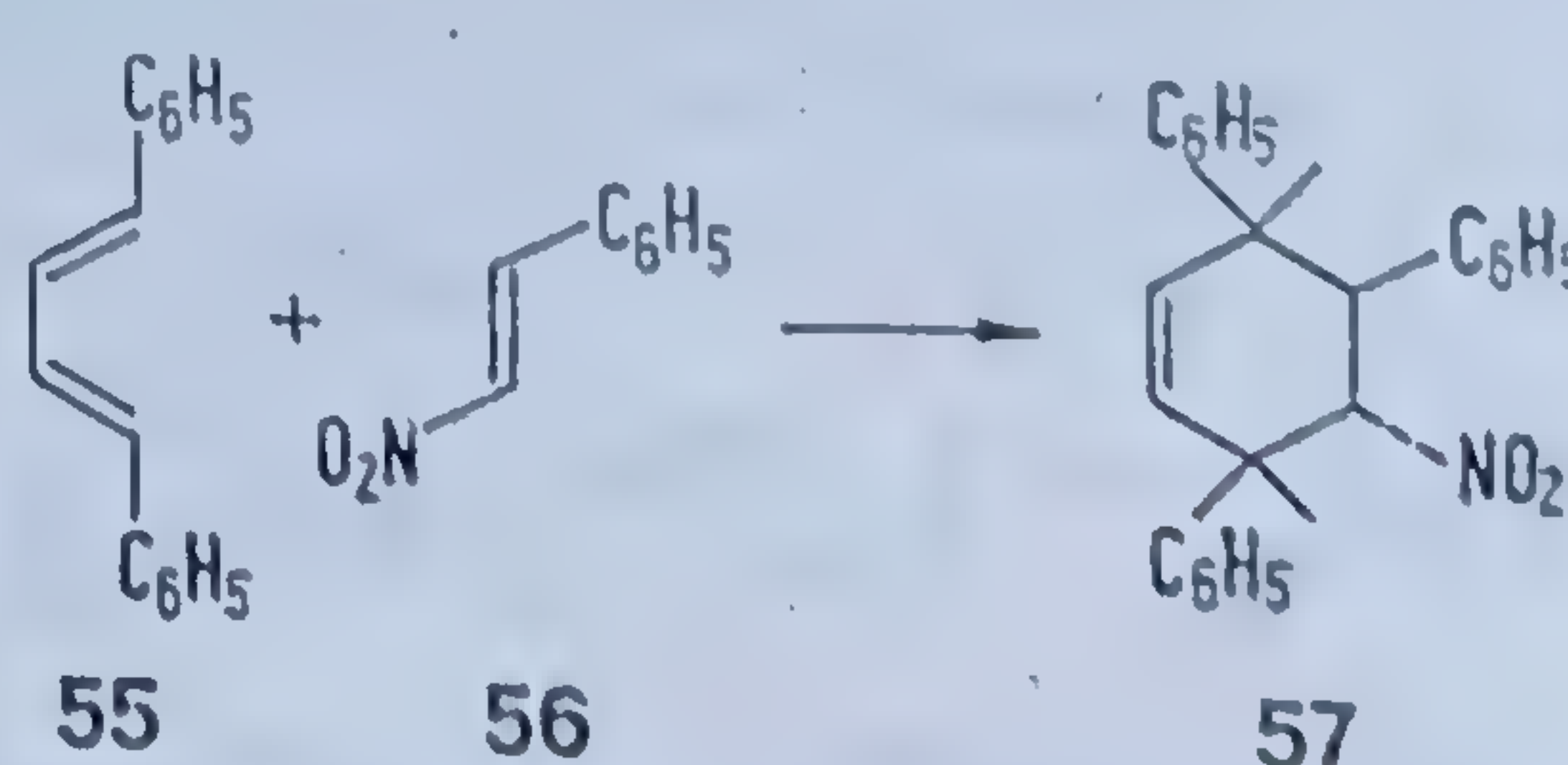
Compusul 51 se transformă în alcaloidul triciclic 52:



Sintezele dien sînt catalizate de catalizatori Lewis, ca AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 . Catalizatorii au ca efect accelerarea reacției de cicloadiție și creșterea regio-și stereo-selectivității. 2,3-Dimetil-naftalina reacționează cu anhidrida maleică, în prezență de AlCl_3 , în CH_2Cl_2 , la temperatura camerei, timp de 4 h. Aceeași reacție efectuată în absența catalizatorului, decurge cu un randament comparabil, numai dacă se utilizează 30 de echivalenți de anhidridă maleică, temperatură și timp de cca 5 ori mai mare, decît în cazul reacției necatalizate:

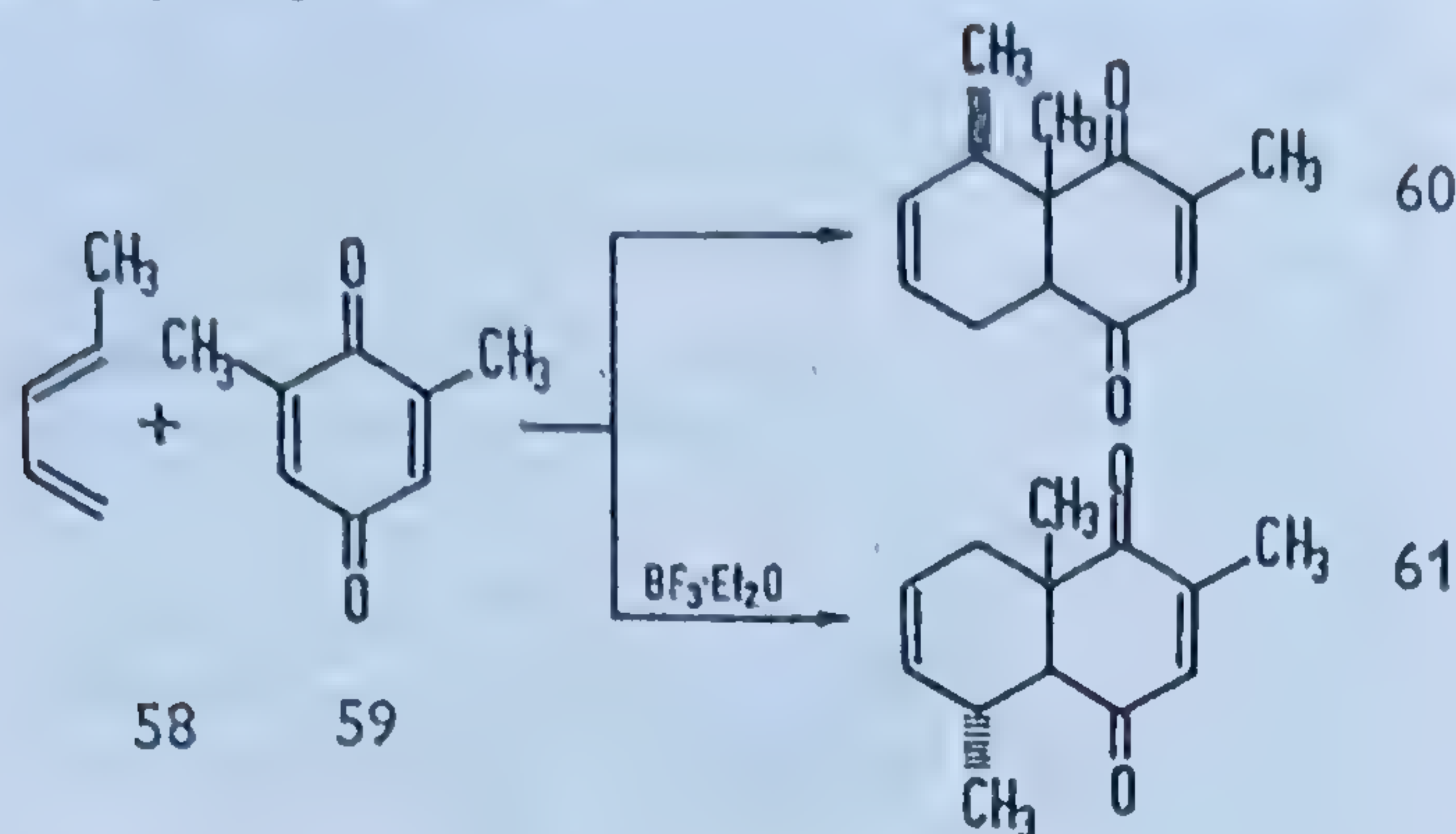


1,4-Difenilbutadiena reacționează cu β -nitrostirenul, în prezența acizilor Lewis cu formarea aductului 57:

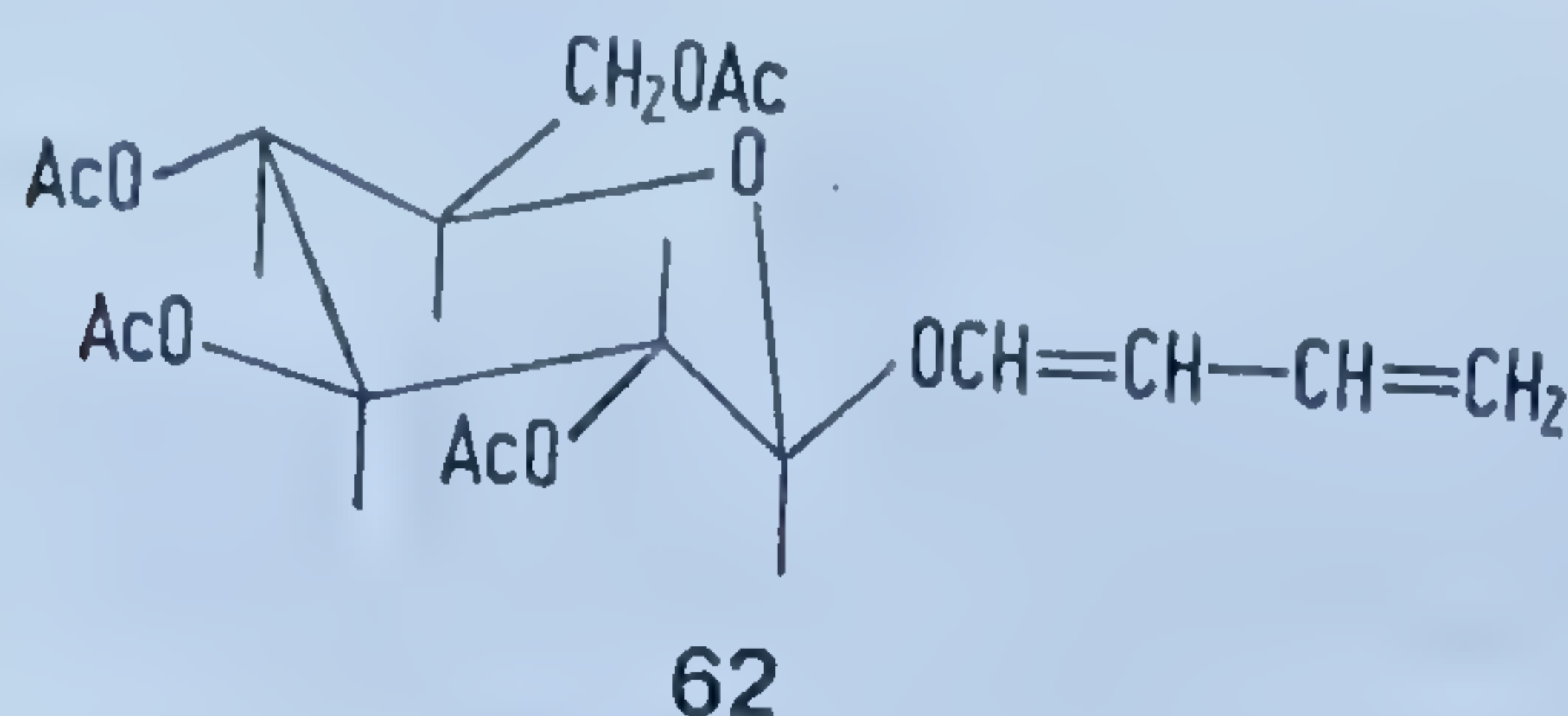


Reacția 1,3-pentadienel cu 2,6-dimetilbenzoquinona conducă în absența catalizatorului la compusul 60, iar în prezență

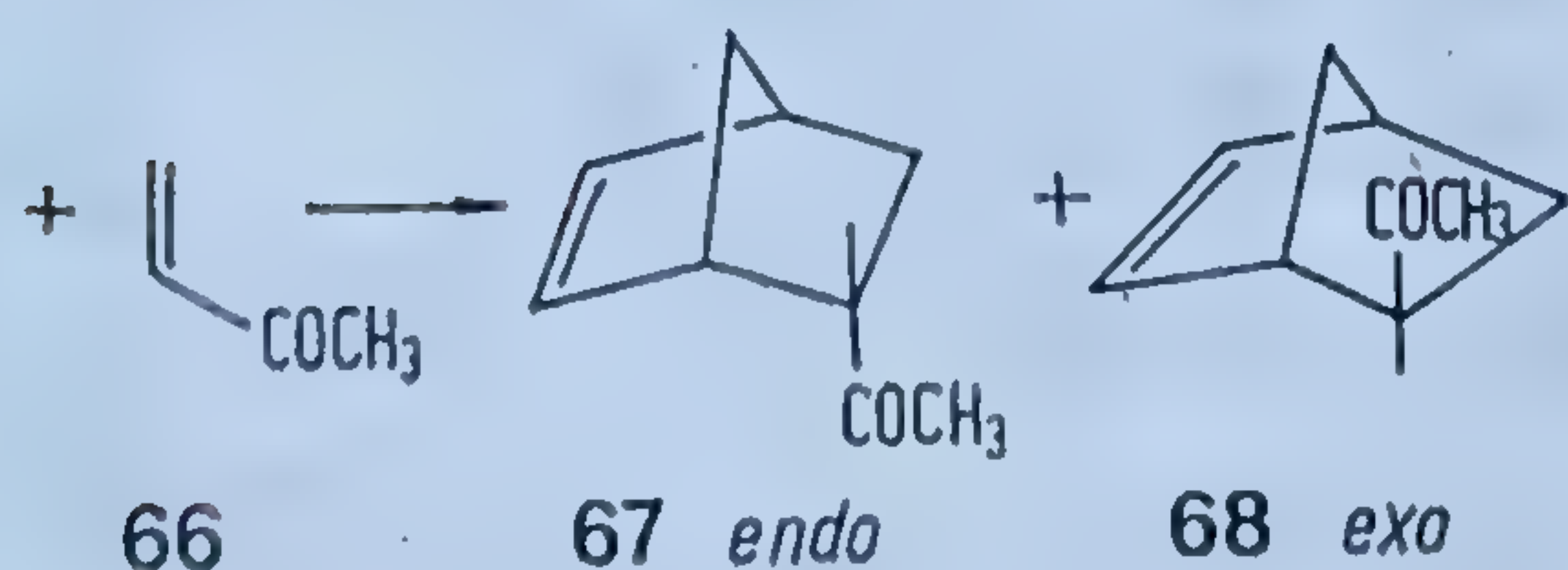
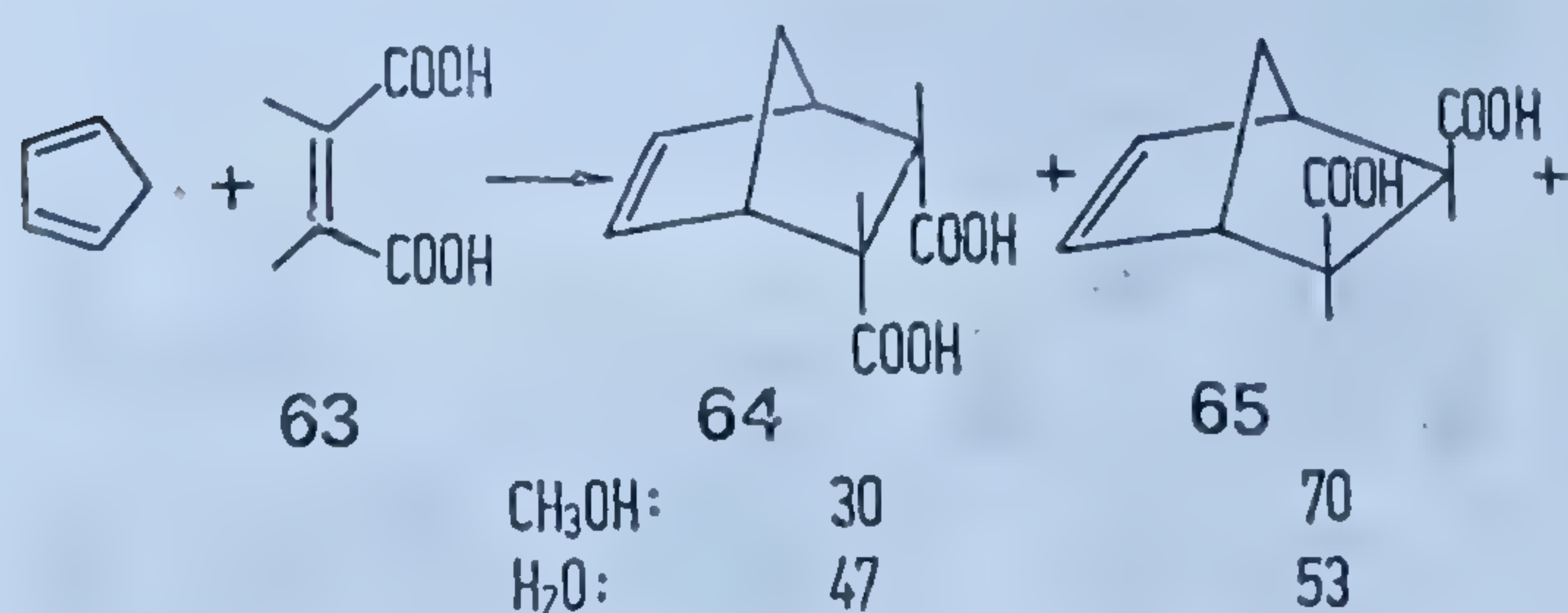
de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ la izomerul 61:



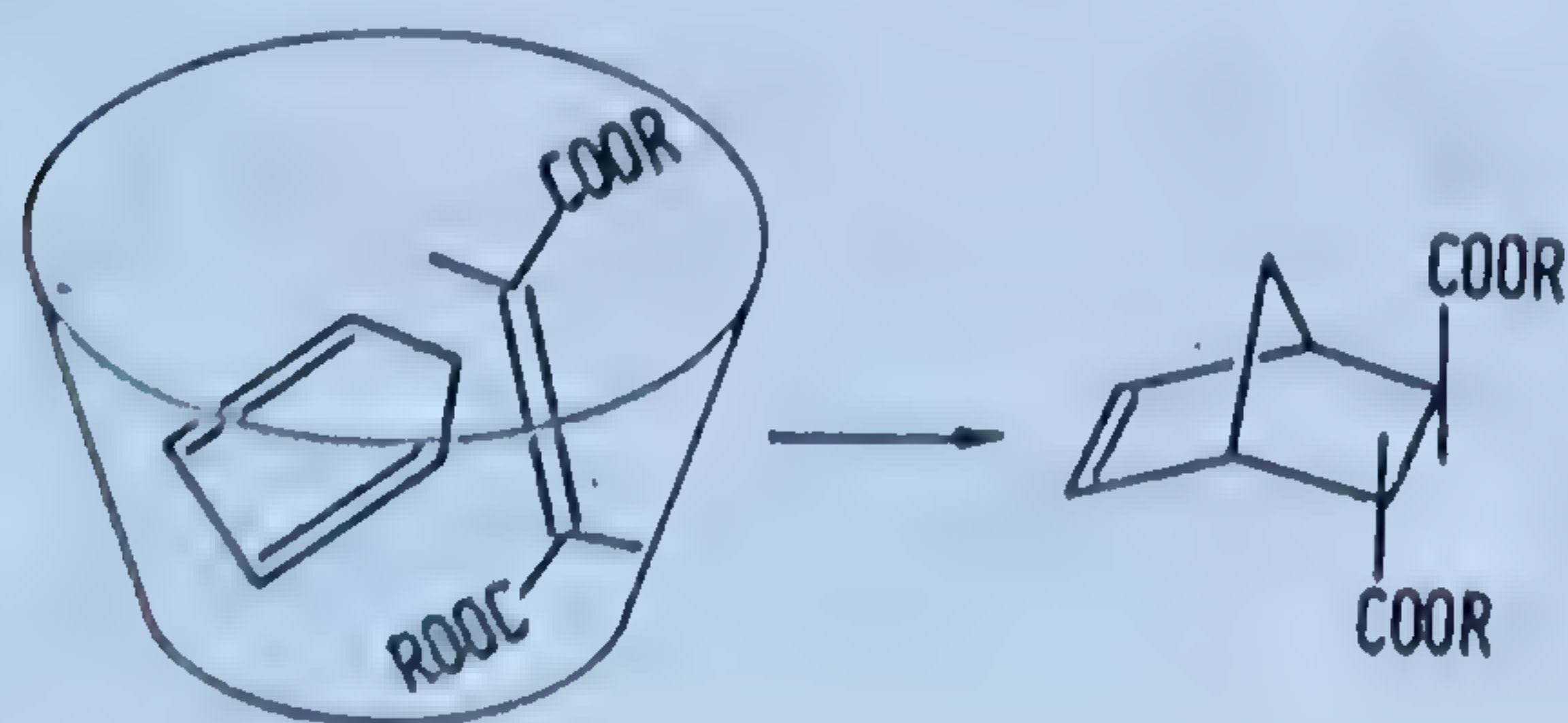
Apa are un efect remarcabil de accelerare, dar și de creștere a selectivității. Diena 62 reacționează cu metil vinilcetona de 20 de ori mai repede în apă decât în metanol.



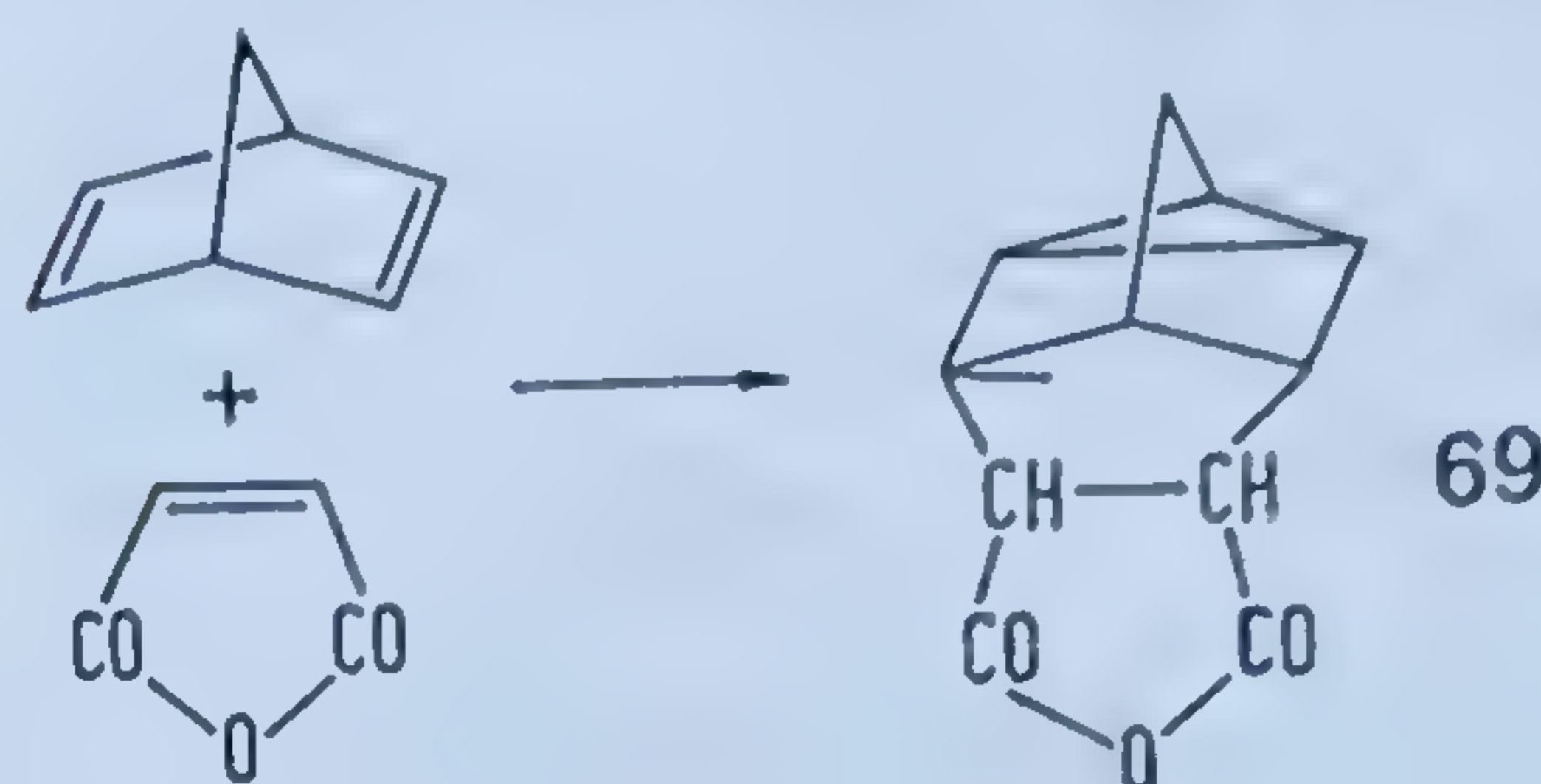
În prezența apei ciclopentadiena reacționează cu acidul maleic cu formare de aduct *endo* în proporție mai mare, decât în condițiile în care apa este absentă. Metilvinilcetona se adăunează la ciclopentadienă cu formare preferențială (în solvenți organici) de aduct *endo* (*endo/exo* = 4:1). În prezență de apă raportul *endo/exo* devine 20:1.



Efectuarea cicloadiției în prezență de β -dextrino, are ca efect modificarea dramatică a raportului de izomeri *endo/exo*, și în plus favorizează formarea de aducți chirali.



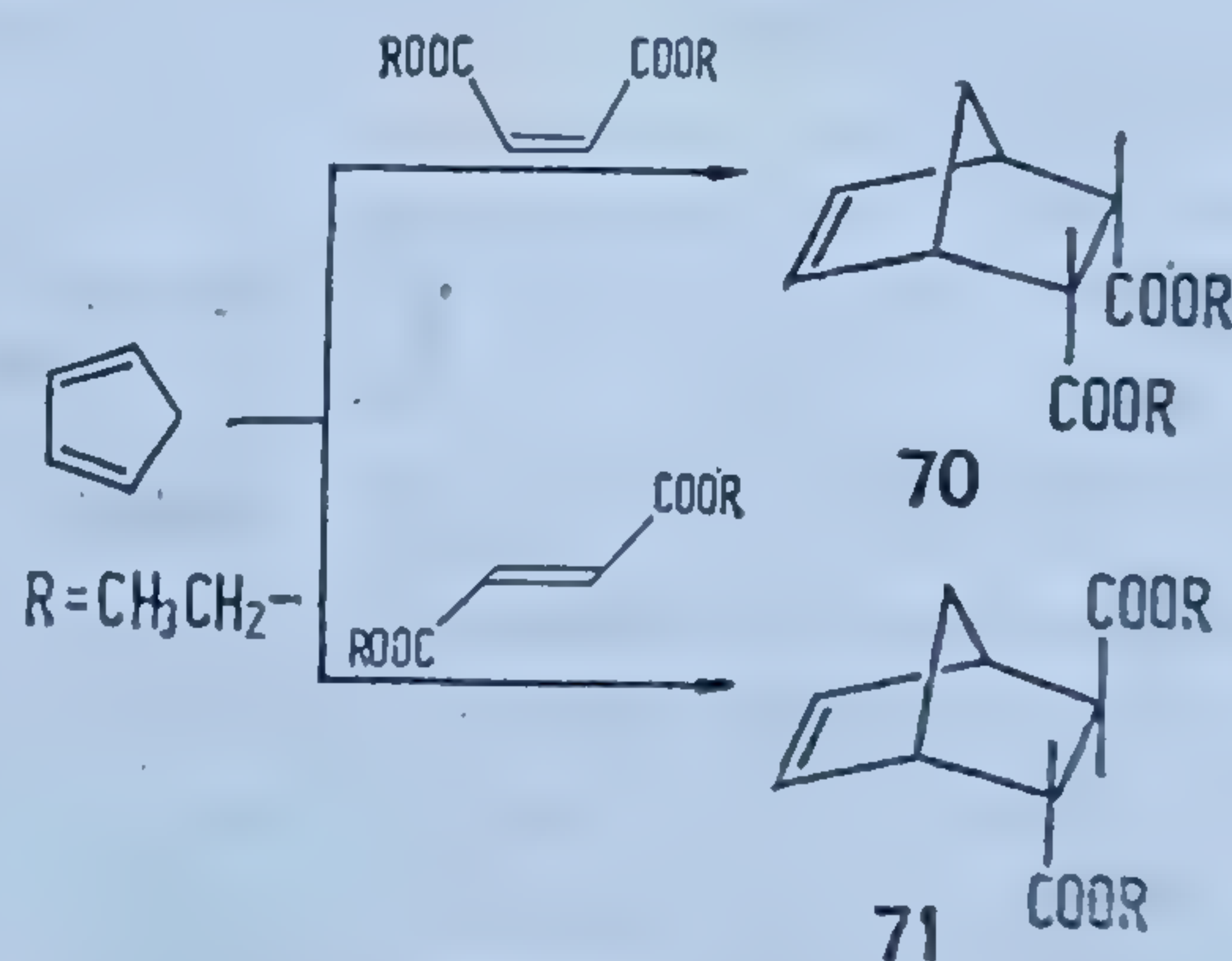
Se cunosc și sinteze dien de tipul [2+2+2], cunoscute și sub numele de reacții homo-Diels-Alder. Bicicloheptadiena adăunează anhidridă maleică cu formarea aductului 69:



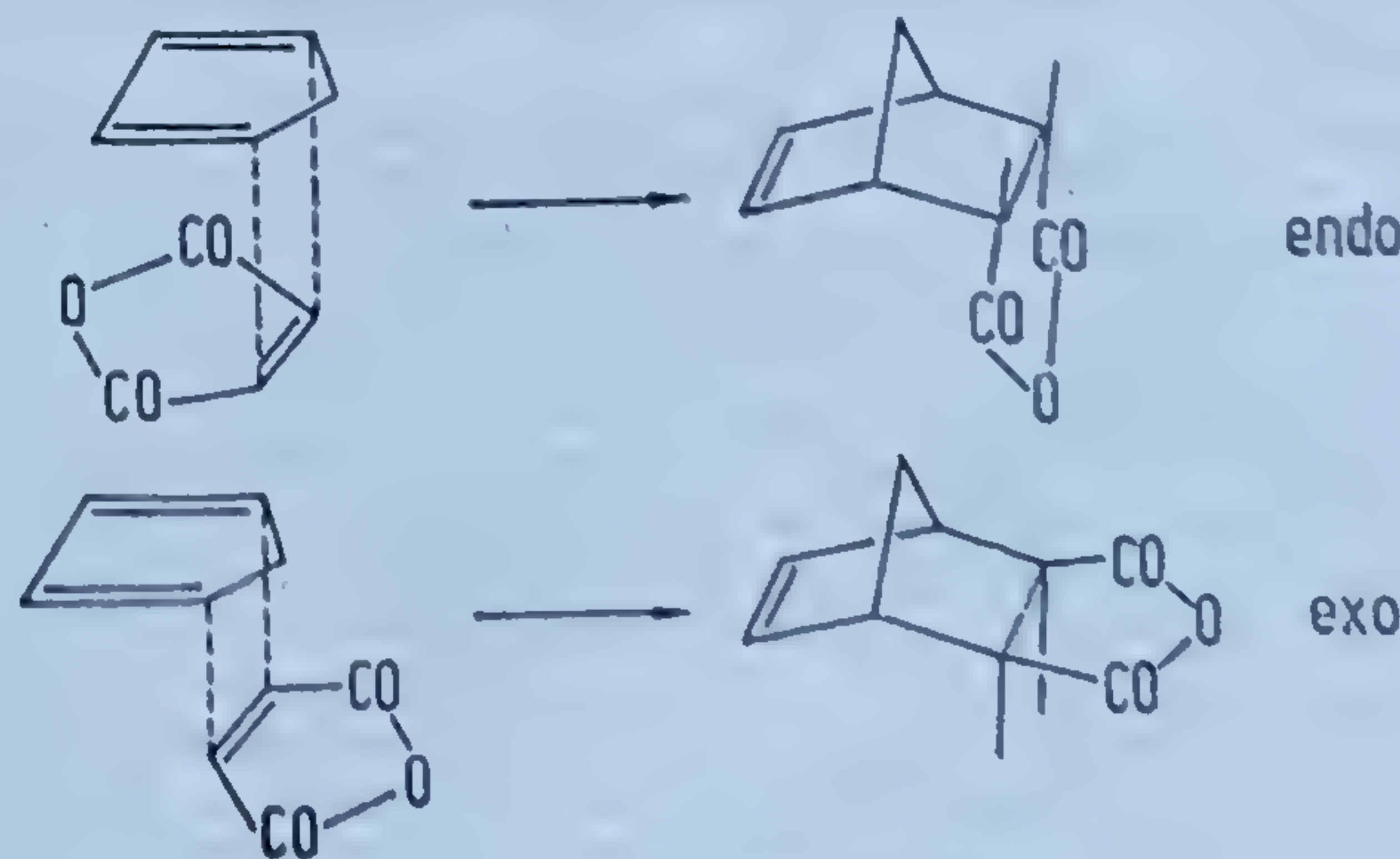
MECANISMUL SINTEZEI DIEN

Unele din caracteristicile fundamentale ale sintezei dien au fost stabilite încă de Diels și Alder.

1. Configurația dienofilei se conservă în cursul sintezei dien. De exemplu, dacă se efectuează sinteze dien cu dienofile diastereoizomere, rezultă aducți diastereoizomeri. Orientarea relativă a substituenților dienei și a dienofilei se păstrează și în aductul rezultat. Esterul maleic reacționează cu ciclopentadiena, rezultând un aduct în care poziția grupărilor carboxi este *cis*, ca și în alchena originală. Esterul fumaric cu ciclopentadiena se transformă într-un aduct în care grupările carboxi sunt în configurație *trans*.



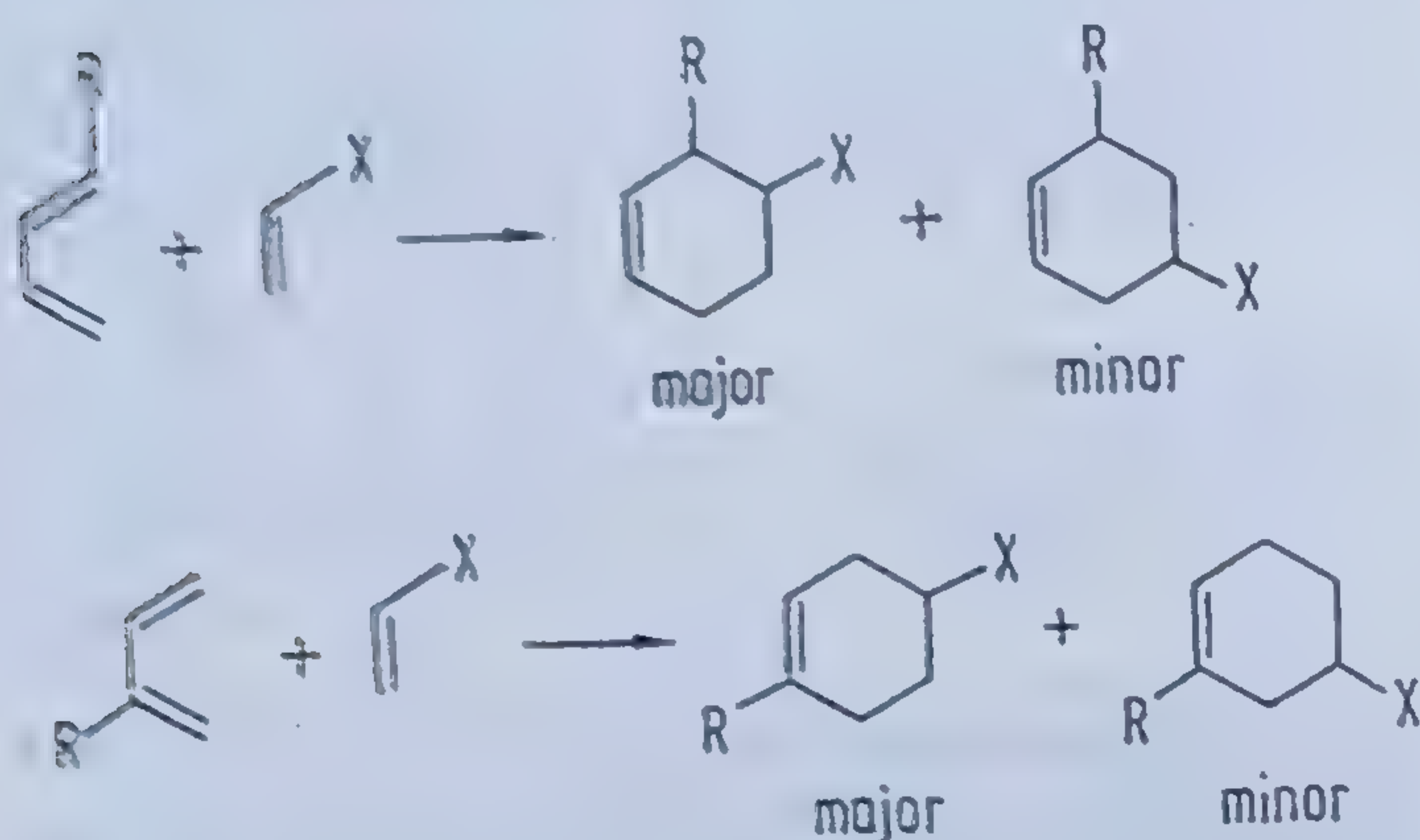
2. Dienele ciclice reacționează după principiul adității *endo*. Dienofila se adăunează la sistemul dienic, astfel încât substituenții dublei legături să se plaseze în vecinătatea sistemului nesaturat al dienei.



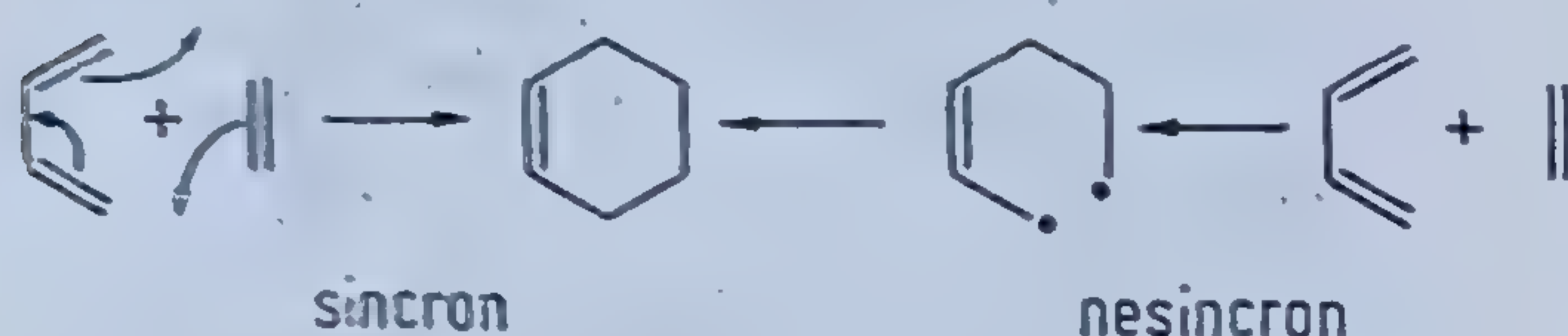
În felul acesta are loc, într-un volum relativ mic, o acumulare maximă a nesaturării.

3. Dienole și dienofilele substituite asimetric reacționează regiospecific. Adăuna de diene asimetric substituite cu dienofile asimetric substituite decurge cu formare preferențială de izomeri „orto” sau „para”. Izomerul „meta”, de regulă, se

formează în cantitate mai mică.



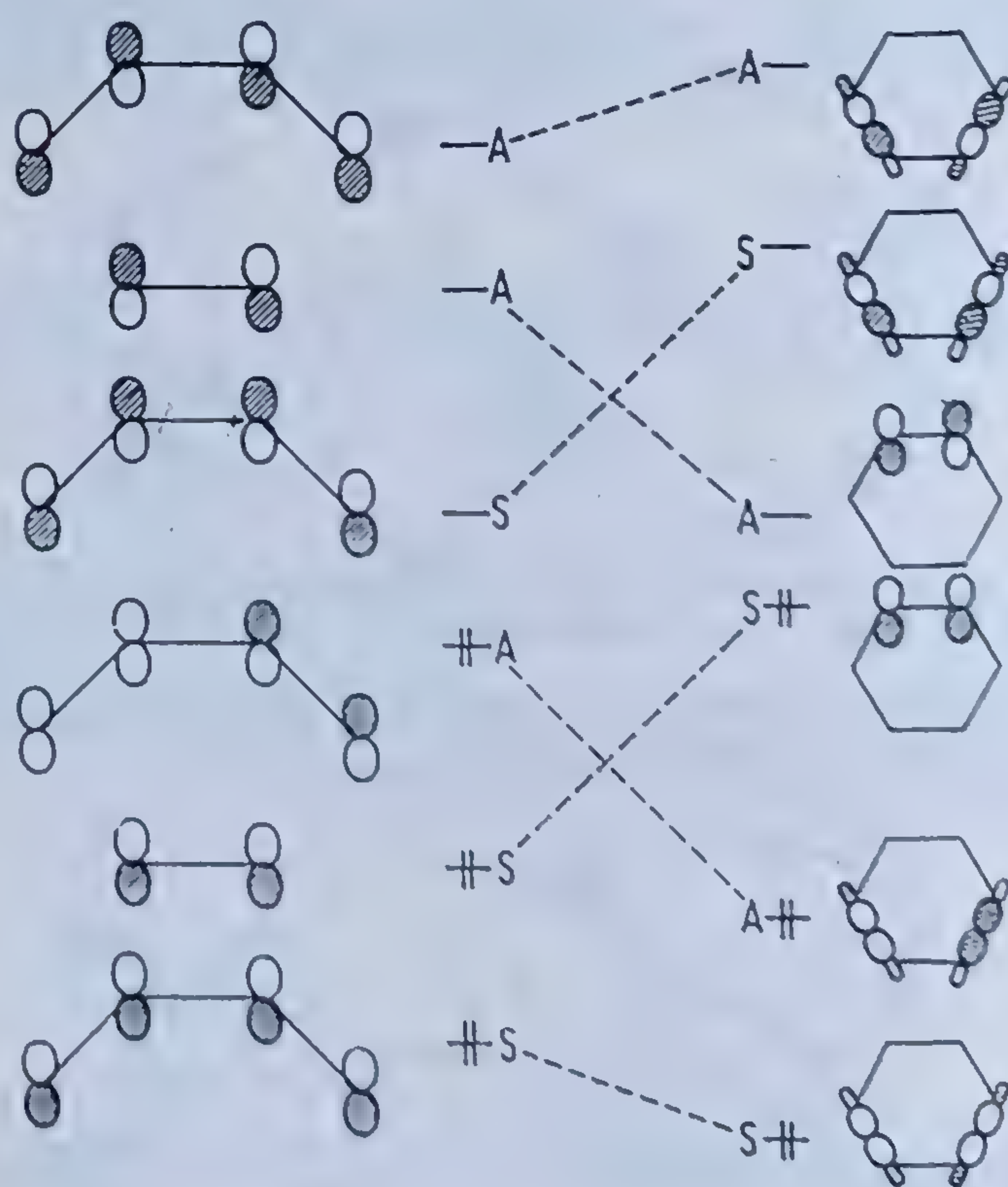
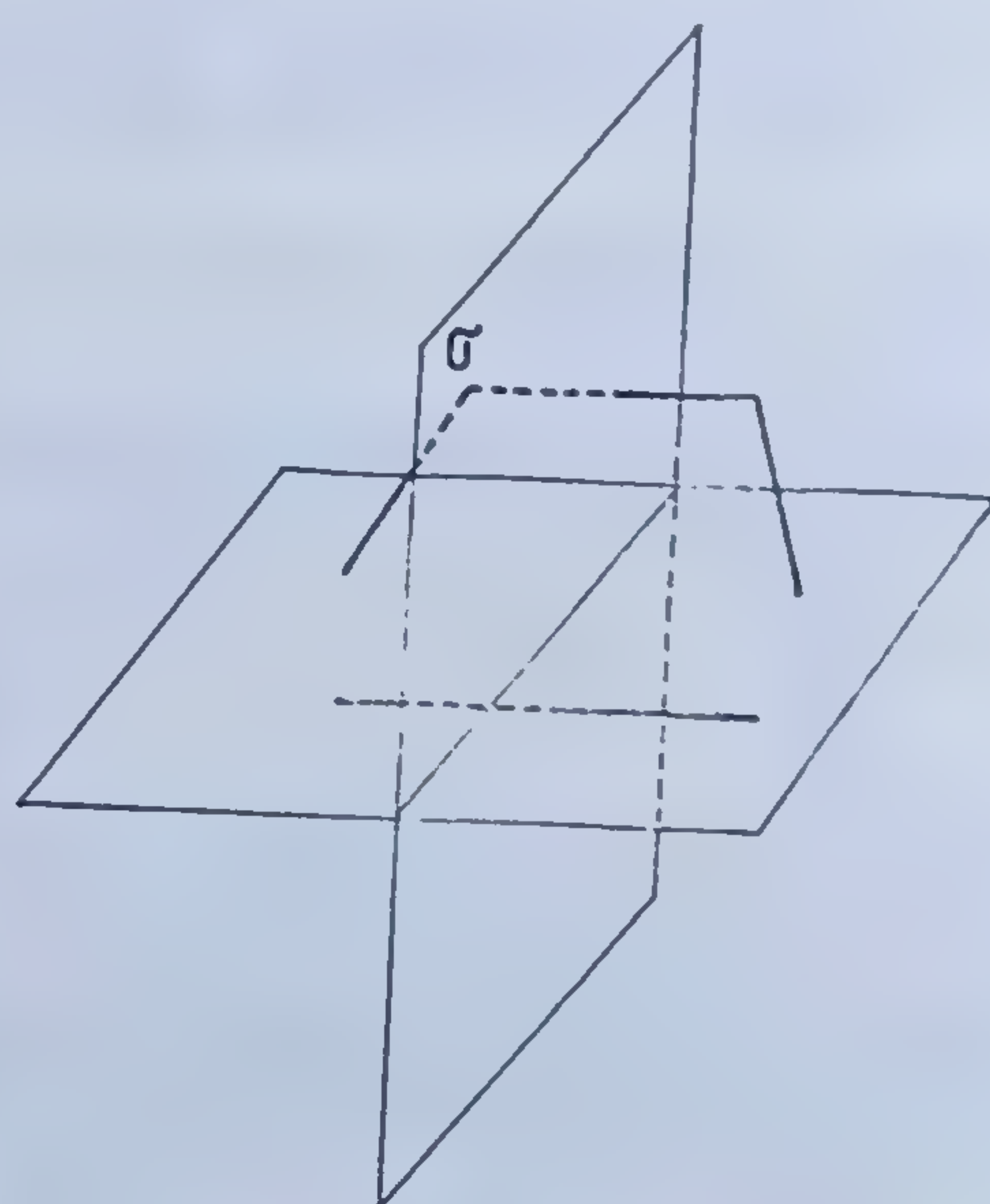
4. Grupele atrăgătoare de electroni, încetinesc, în timp ce grupele respingătoare de electroni măresc viteza. Concepțiile privind mecanismul de reacție al sintezei dien au fost decisiv influențate de principiul conservării simetriei orbitalilor descoperit de Woodward și Hoffmann (v. *Conservarea simetriei orbitalilor*). Regulile de selecție Woodward-Hoffmann, care decurg din aplicarea principiului conservării simetriei orbitalilor, consideră sinteza dien ca un proces în care cele două legături se formează simultan, excluzând reacții care decurg în două etape.



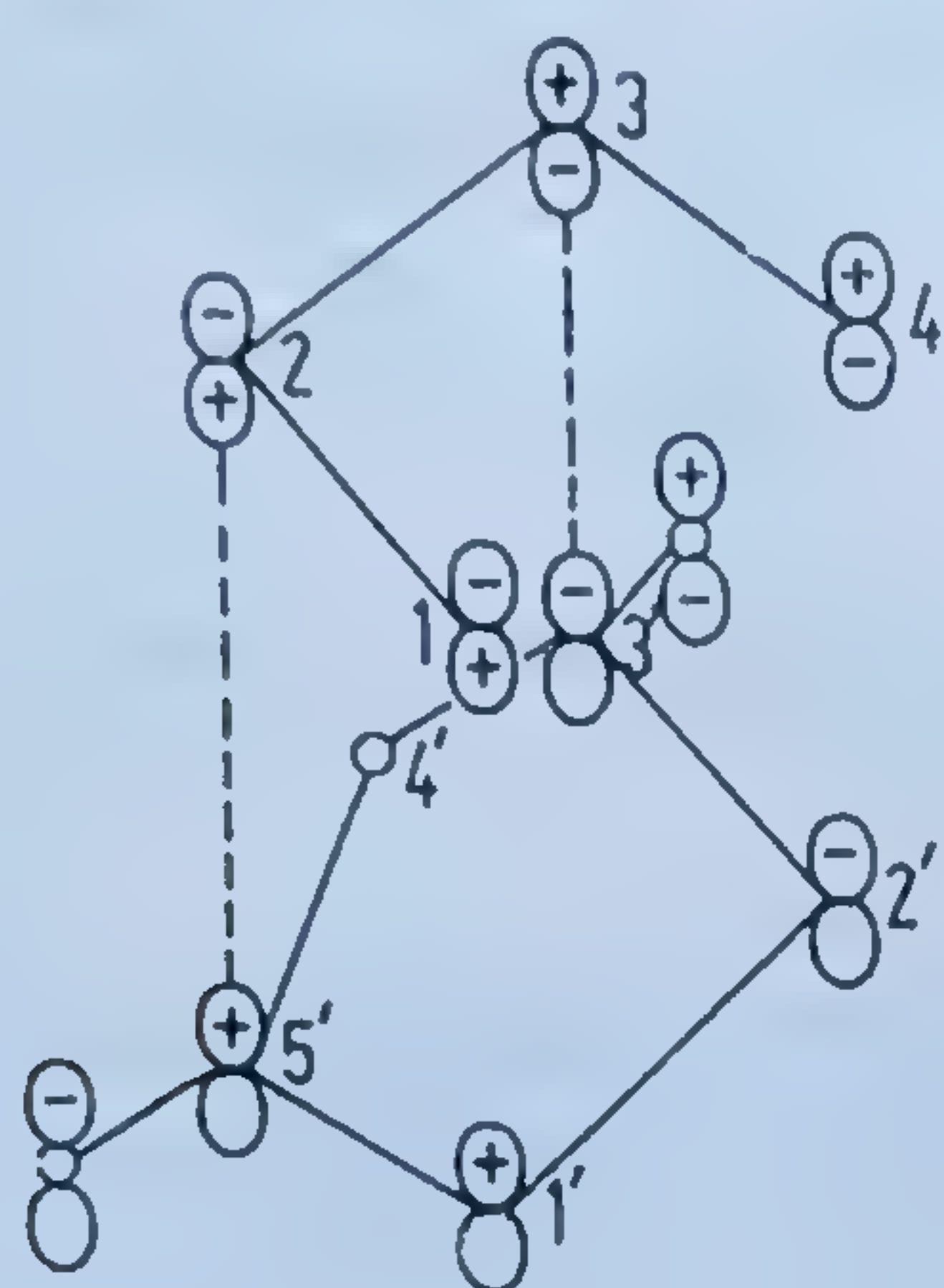
În ultimul timp se remarcă o discuție care cuprinde un număr mare de chimiști din toată lumea, privind modul în care are loc sinteza dien. Cicloadiția poate decurge fie într-o singură etapă, cind legăturile care se formează rezultă printr-un proces sincron, fie în două etape, cu formare de intermediari radicalici sau amfionici. O analiză critică a faptelor experimentale demonstrează că un număr mare de cicloadiții $[4+2]$ decurg după un mod de reacție sincron, permis termic. Totuși există și situații în care mecanismul în două etape este competitiv sau mai favorabil energetic față de mecanismul sincron. Mecanismul în două etape devine operant în cazurile în care factorii sterici și electronici perturbă formarea simultană a celor două legături.

Aspecte teoretice. Calcule de chimie cuantică. Analiza teoretică a hipersuprafeței de reacție, în dorința de a obține o descriere în detaliu a variației energiei în procesul de transformare a reactanților în produși, este în prezent un ideal. Dacă la procesul chimic participă un număr de N atomi, înseamnă că dimensiunea spațiului energetic care urmează a fi examinat în detaliu, este de $3N-6$, adică numărul gradelor de libertate de vibrație. Cicloadiția $[4+2]$ în formularea cea mai simplă (adică fără substituenți pe dienă și dienofilă), are $N=6n_C+8n_H=14$ atomi, și deci numărul gradelor de libertate de vibrație este de $3 \times 14 - 6 = 52 - 6 = 46$. Deci, chiar din start, studiile teoretice trebuie să se limiteze la modele simplificate și, prin urmare, coordonatele de reacție luate în considerare sînt alese euristic. În al doilea rînd, metodele de calcul utilizate au grade (nivele) diferite de aproximație. Metodele care au un nivel înalt (ab initio RHF/STO-3G și RHF/3-21G Hartree-Fock restrîns) prezintă argumente teoretice în favoarea unui mecanism concertat. Tehnicile semiempirice, bazate pe calcule Hartree-Fock nerestricte, exagerează energia stării de tranziție a modului de reacție biradicalic,

plasînd-o pînă la 21 kcal/mol, sub energia stării de tranziție a reacției sincrone. În al treilea rînd, calculele cuantice se consideră a fi valabile numai pentru cazurile în care moleculele reacționează în faza gazoasă. Includerea solventului, adică calcule bazate pe modele în fază lichidă sînt încă în stadii incipiente. Modele aproximative, deși concurate de dezvoltarea impresionantă a tehnicii de calcul, sînt încă mult utilizate în raționalizarea sintezei dien într-o formă calitativă sau semi-cantitativă. Regulile Woodward-Hoffmann reprezintă prima încercare de a obține informații privind energia hipersuprafeței de reacție prin metode non-numerice. Tehnica corelării orbitalilor arată că dacă apropierea reactanților (dienă și dienofilă) are loc suprafacial, procesul de cicloadiție $[4+2]$ este permis de simetria orbitalilor din starea fundamentală și deci reacția este permisă termic. Foarte multe exemple de sinteze dien decurg după această schemă:



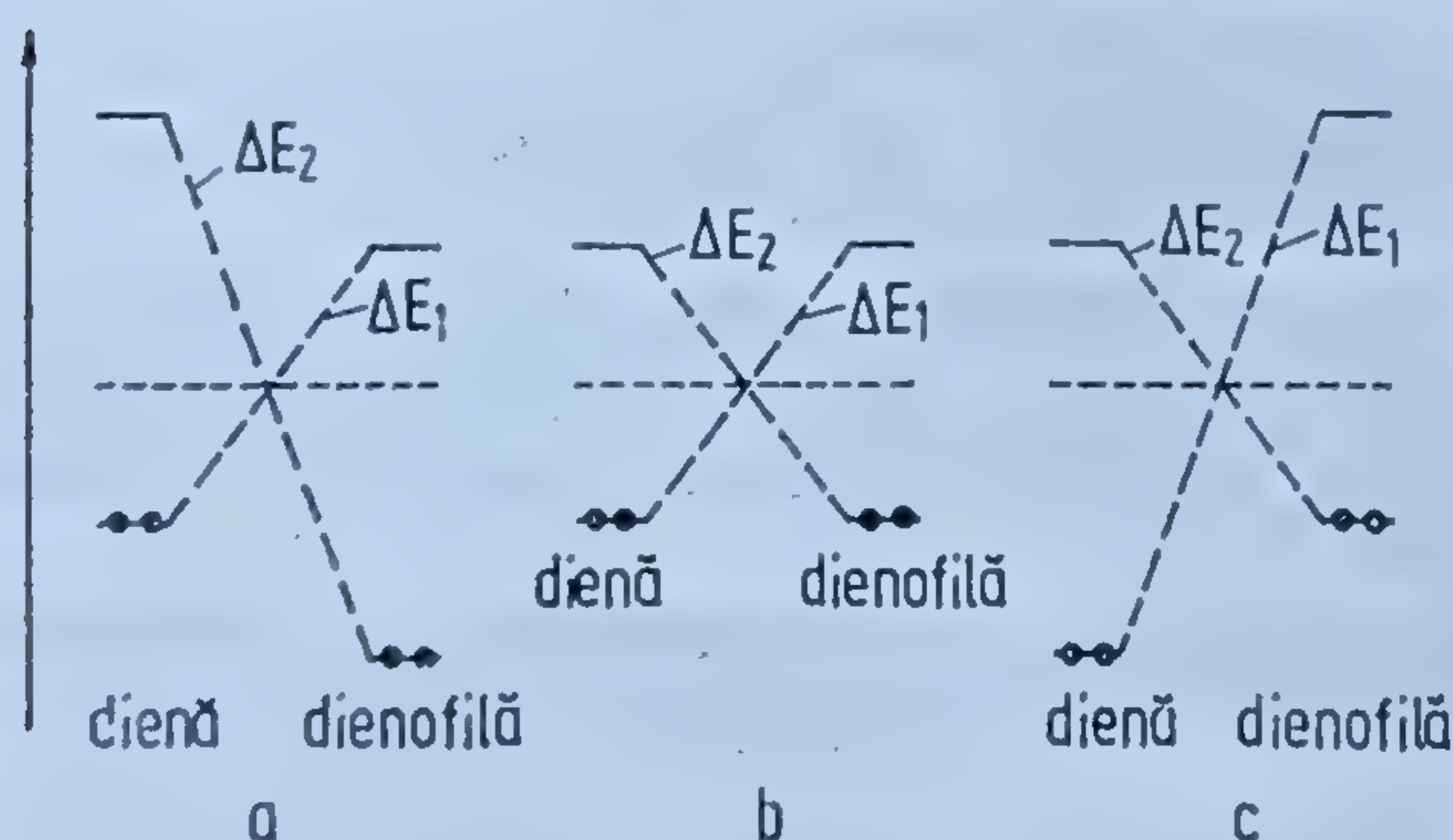
Modelul Woodward-Hoffmann a permis și elucidarea regulei *endo*. Printr-o astfel de apropiere a reactanților, starea de tranziție este stabilizată și de interacțiuni secundare ale orbitalilor dienei și dienofilei (v. schema), ca de exemplu 3-3' și 2-5'.



În configurație *exo* a stării de tranziție, interacțiunile secundare dispar și deci energia este determinată numai de interacțiunile 1-1', 2'-4. Acest model nu explică însă orientarea *endo* a cicloadiției ciclopentadienei la ciclopentadienă:



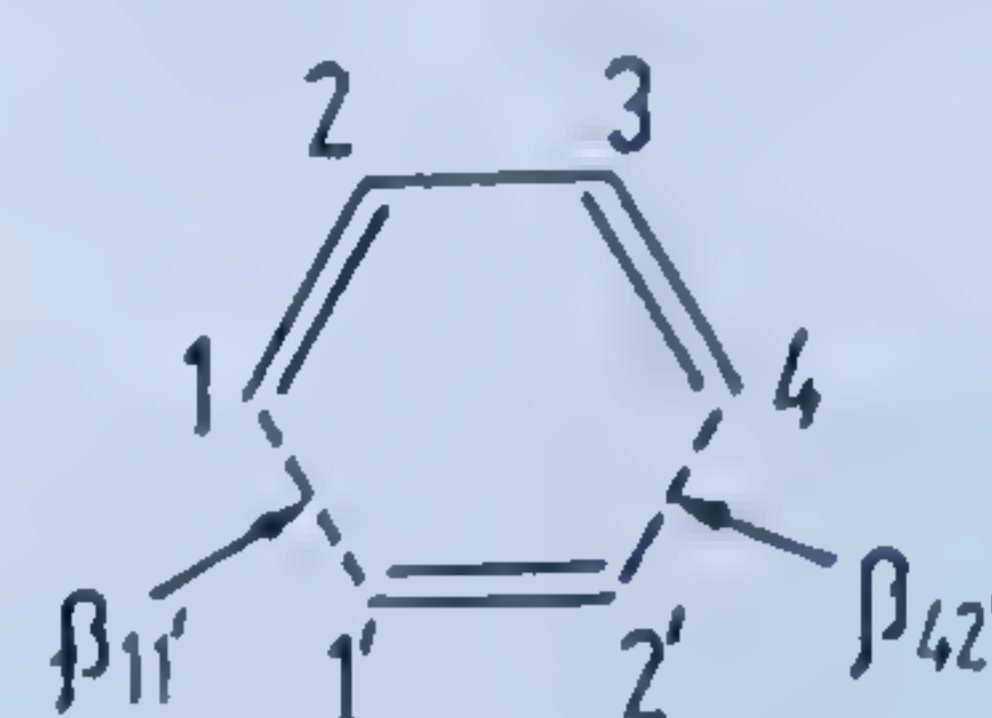
Metoda orbitalilor de frontieră reprezintă o metodă simplă cu ajutorul căreia se descrie atât reactivitatea, cât și regioselectivitatea sintezei dien. Cicloadițiile [4+2] se clasifică în trei tipuri: reacții Diels-Alder normale (a), reacții Diels-Alder neutre (b) și reacții Diels-Alder inverse (c).



Clasificarea are la bază interacțiunea orbitalilor de frontieră (cel mai de sus ocupat, HOMO și cel mai de jos neocupat, LUMO, a dienei și a dienofilei). Energia asociată acestor interacțiuni este:

$$\Delta E = \frac{(C_{1HO} \cdot C_{1'LU} \cdot \beta_{11'} + C_{4HO} \cdot C_{2'LU} \cdot \beta_{42'})^2}{E_{HO}^{diene} - E_{LU}^{dienofilă}} + \frac{(C_{1LU} \cdot C_{1'HO} \cdot \beta_{11'} + C_{4LU} \cdot C_{2'HO} \cdot \beta_{42'})^2}{E_{HO}^{dienofilă} - E_{LU}^{diene}}$$

C fiind coeficienții din funcția de undă moleculară HOMO sau LUMO localizați la atomul 1 și 4 din diene și 1' și 2' din dienofilă, iar β -integrala de rezonanță între centrele 1,1', 4,2'.



Analiza termenilor ecuației permite formularea unor concluzii privind reactivitatea și regiochimia sintezei dien:

— Interacțiunea orbitalului molecular ocupat al unui reactant cu orbitalul molecular neocupat al celuilalt reactant conduce la stabilizarea sistemului.

— Cu cât energia de separare între orbitalii moleculari care interacționează este mai mare, cu atât interacțiunea între cei doi orbitali moleculari este mai mică.

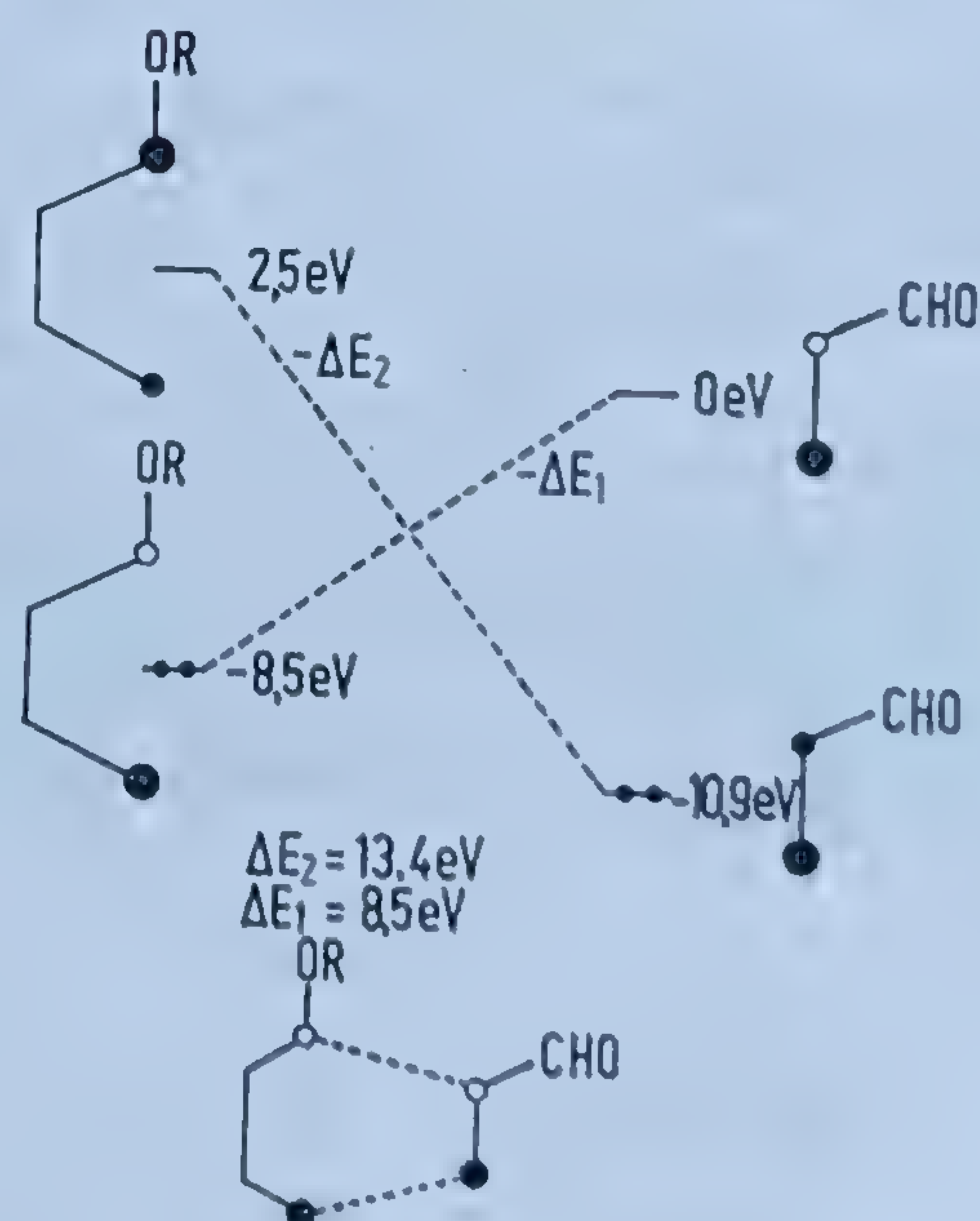
Tipuri de reacții Diels-Alder:

(1) $\Delta E_{1HOMO \text{ diene} - LUMO \text{ dienofilă}} < \Delta E_{2LUMO \text{ diene} - HOMO \text{ dienofilă}}$ (cazul (a)), deci prima interacțiune este dominantă.

2) Cele două diferențe sunt comparabile, cazul (b).

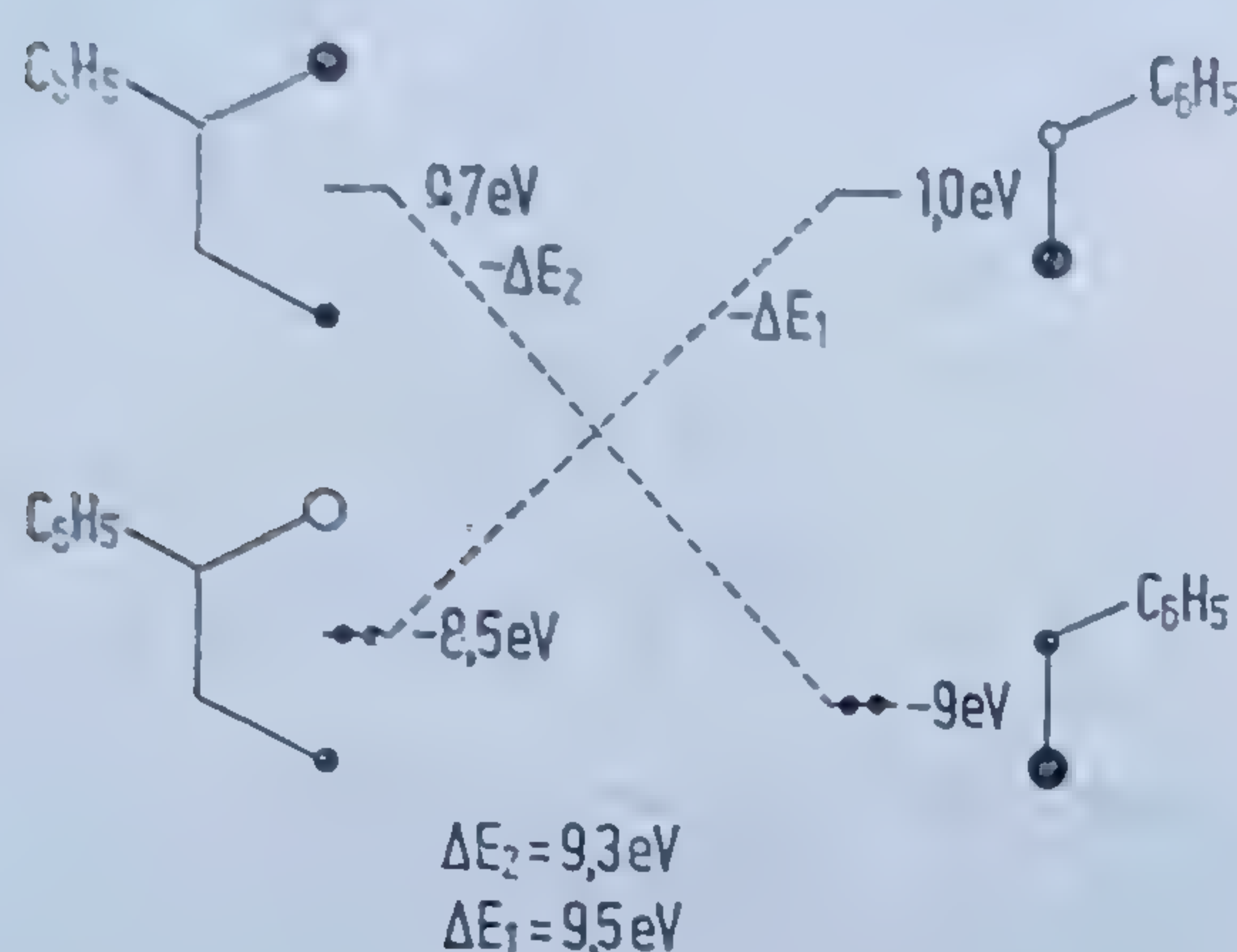
3) Este cazul invers situației (1), deci interacțiunea dominantă $\Delta E_{LUMO \text{ diene} - HOMO \text{ dienofilă}}$.

În reacțiile de tip (1), substituenții donori de electroni la diene și substituenți atrăgători de electroni la dienofilă au ca efect întărirea interacțiunii HOMO diene cu LUMO dienofilă. Diene transferă electroni, dienofilei:

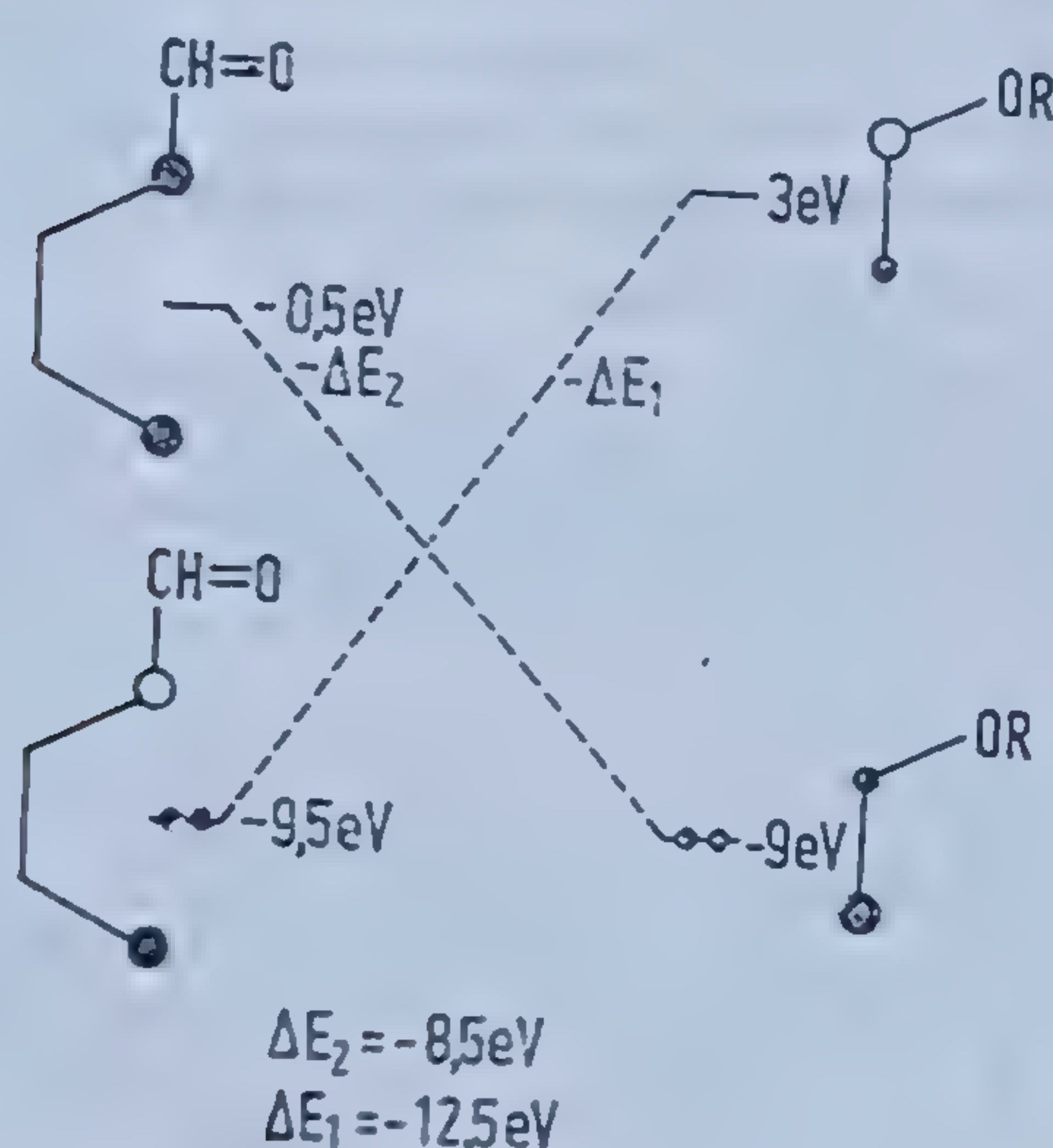


În cazul reacțiilor de tip (2), oricât fel de substituent atât pe diene, cât și pe dienofilă, crește reactivitatea în sinteza

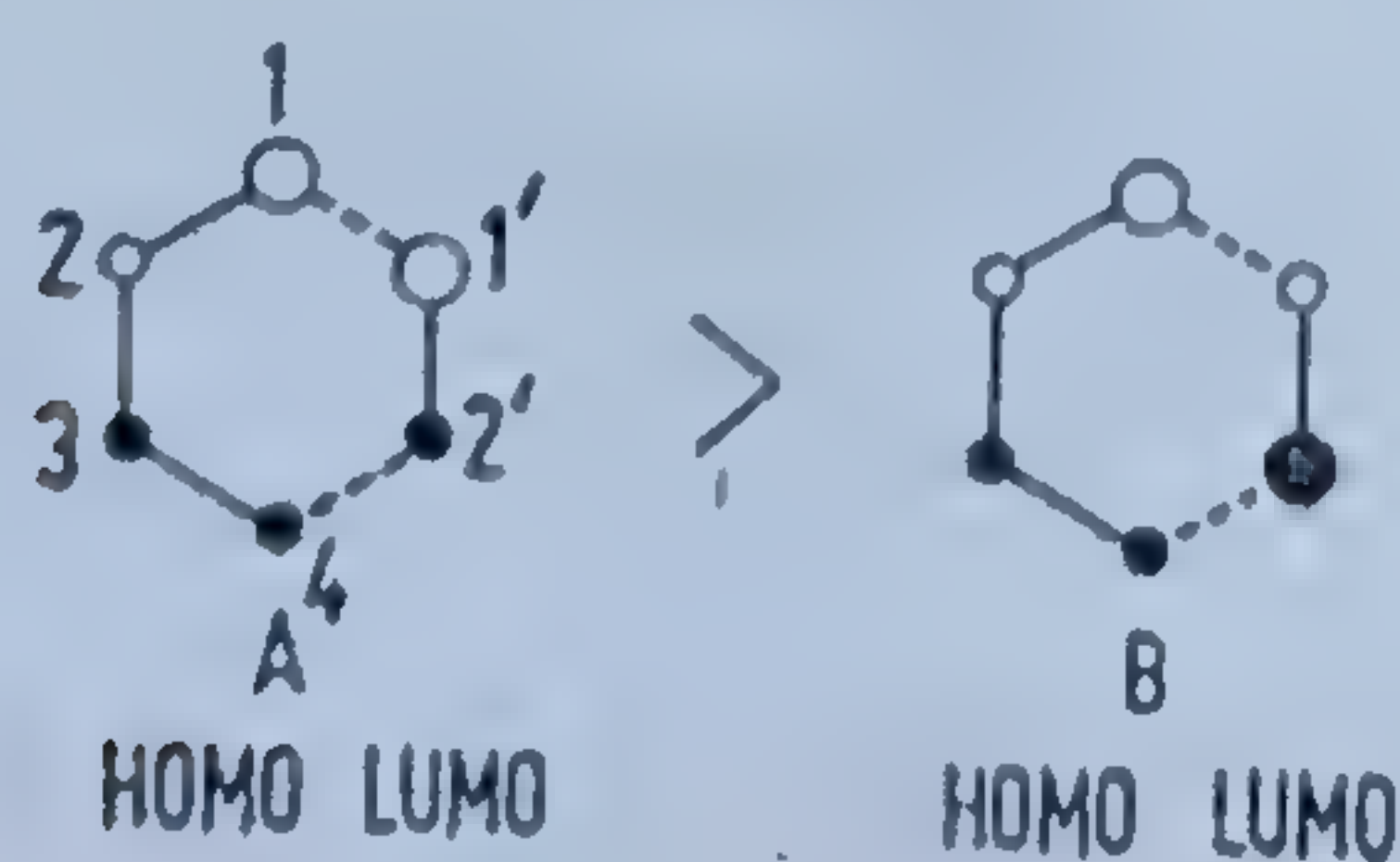
dien:



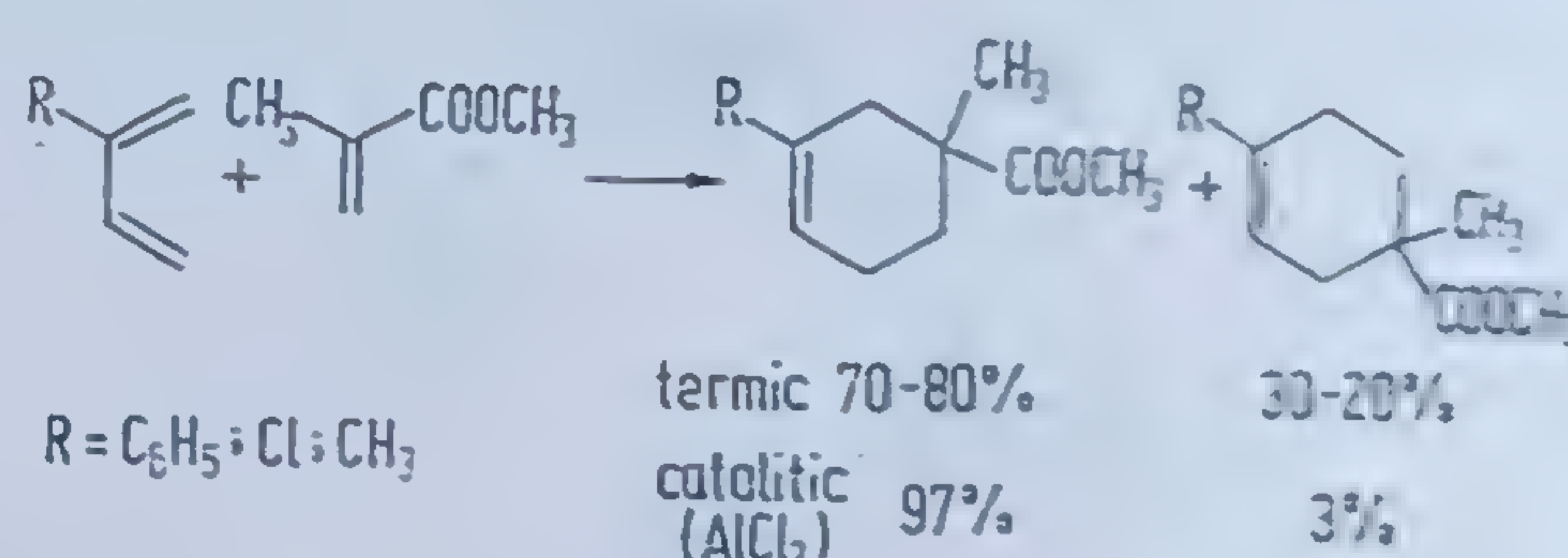
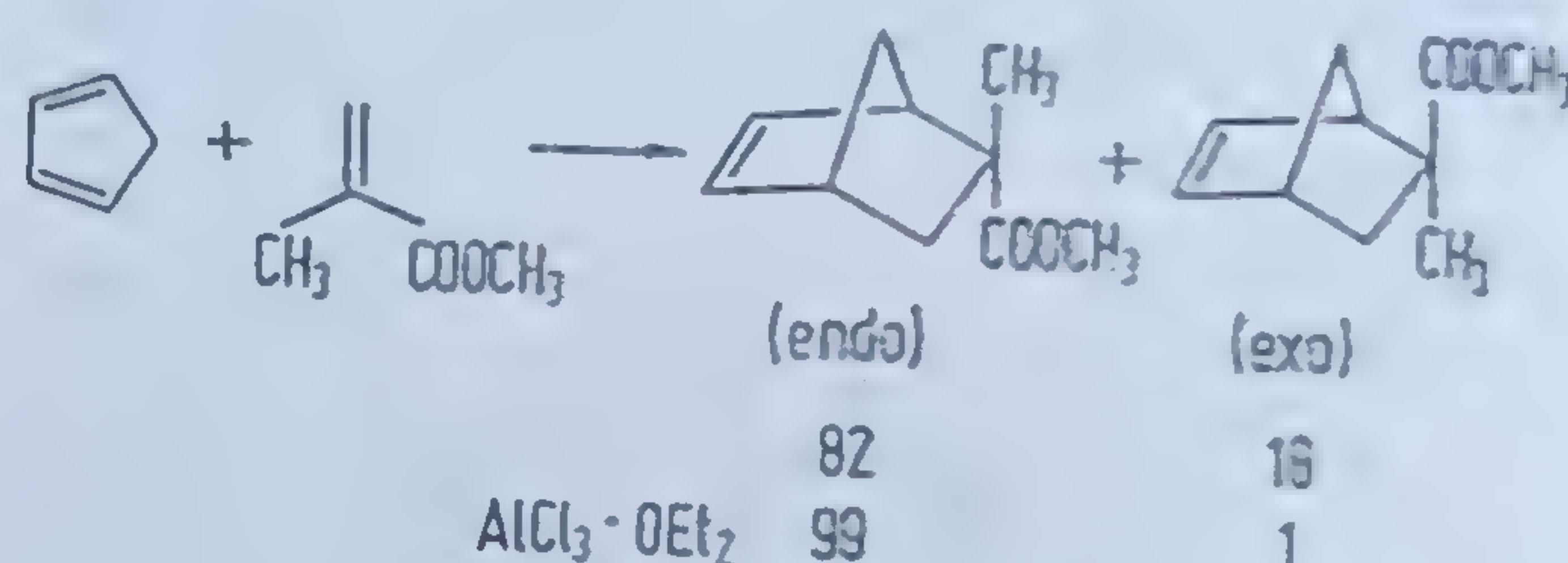
În cazul reacțiilor de tip (3), substituenții donori de electroni atașați dienofilei, măresc reactivitatea în sinteza dien. Diena, utilizând LUMO, este acceptoare de electroni.



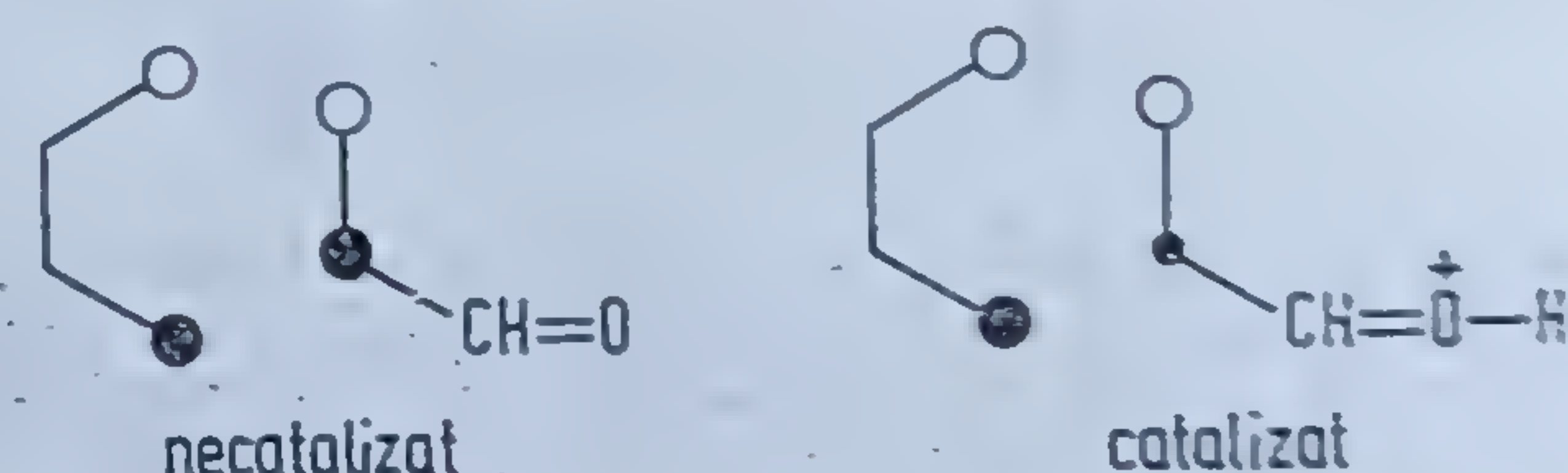
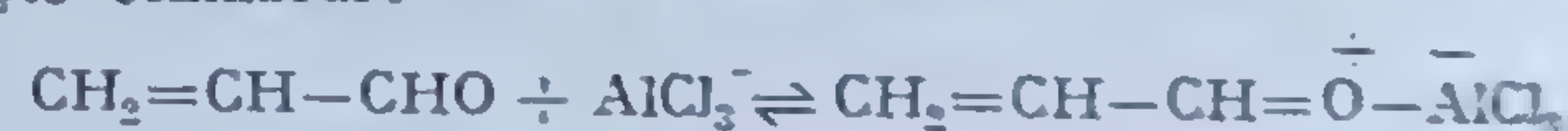
Regiochimia cicloadiției se poate stabili pe baza mărimii coeficienților orbitalilor atomici din HOMO și LUMO corespunzător atomilor 1,4 din dienă și 1',2' din dienofilă. O interacțiune de tip A în care sînt implicați coeficienții cei mai mari din HOMO și LUMO (1,1') este mai favorabilă energetic, decît combinația alternativă (B):



Acizii Lewis sporesc stereoselectivitatea sintezei dien



Acizii Lewis măresc viteza și regiospecificitatea acelor reacții în care componenta dienofilă conține o grupare bazică la care se coordonează acidul Lewis. În cazul acroleinei se stabilește echilibrul:



În complex, coeficientul atomului de carbon 2', adiacent grupării carbonilice, se micșorează în LUMO, ceea ce are drept consecință, în conformitate cu regula enunțată, creșterea regiospecificității. Modelind acroleina complexată, printr-o formă protonată la oxigen $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}-\text{H}$, rezultă o micșorare de cca 4 ori a coeficientului orbitalului atomic 2' în acroleina complexată în raport cu acroleina necomplexată, ceea ce face ca orientarea alternativă să fie nefavorabilă.

Date cinetice. Reacția Diels-Alder are o cinetică de ordinul doi

$$v = k_2 [\text{dienă}] [\text{dienofilă}]$$

Constantele de viteză pentru reacția tetracianetilenei (TCNE) și anhidridei maleice (AM), la 30°C, cu diverse diene, sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

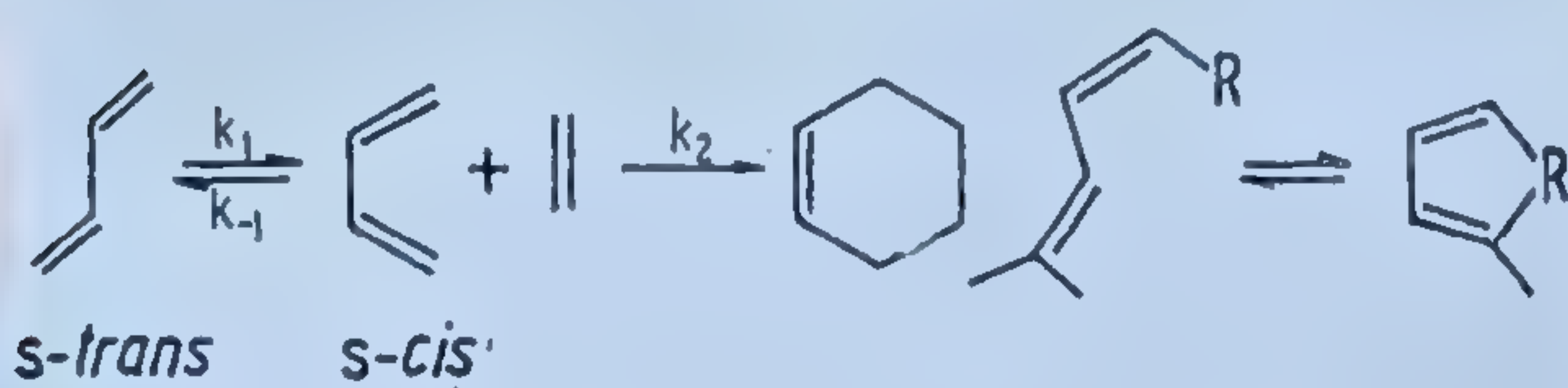
Constantele de viteză ale cicloadiției dienelor cu tetracianetilena (TCNE) și anhidrida maleică (AM)

Nr. crt.	Diena	TCNE	AM
1	1,3-Butadiena	3,228	1,832
2	2-Metilbutadiena	4,882	2,187
3	2,3-Dimetilbutadiena	6,386	2,526
4	cis-1-Metoxibutadiena	6,279	—

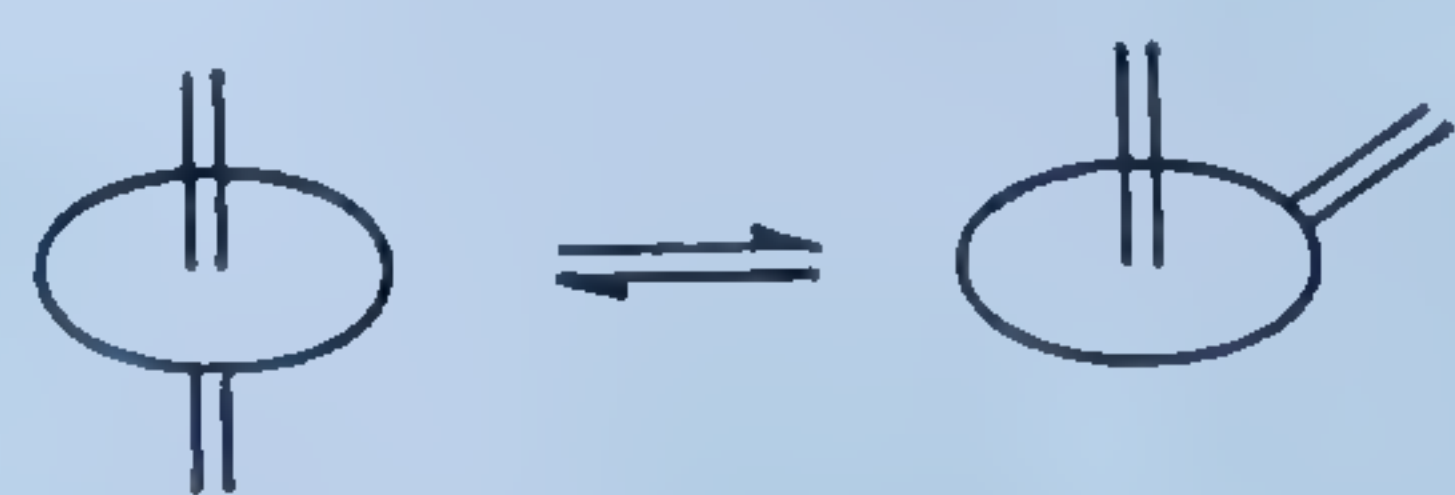
Tabelul 1 (continuare)

Nr. crt.	Diena	TCNE ¹	AM
5	<i>trans</i> -1-Metoxibutadiena	7,035	2,025
6	<i>trans</i> -1-Fenilbutadiena	5,814	2,049
7	2-Fenilbutadiena	5,500	2,778
8	Ciclopentadiena	9,552	4,064
9	1,3-Ciclohexadiena	6,137	2,120
10	1,3-Cicloheptadienă	3,636	—
11	<i>cis, trans</i> -2,4-Hexadienă	2,305	—
12	<i>cis</i> -1,3-Pentadiena	0,583	—

Analiza acestor date evidențiază și alți factori care determină reactivitatea dienei și dienofilei într-o sinteză dien. Factorii electronici evidențiați în discuția precedentă, sînt doar în parte responsabili de reactivitatea componentelor sintezei dien. Factorii conformaționali care afectează structura geometrică a dienei devin importanți pentru dienele aciclice. Dienele aciclice se află predominant în conformație *s-trans*, la echilibru cu izomerul minor *s-cis*:

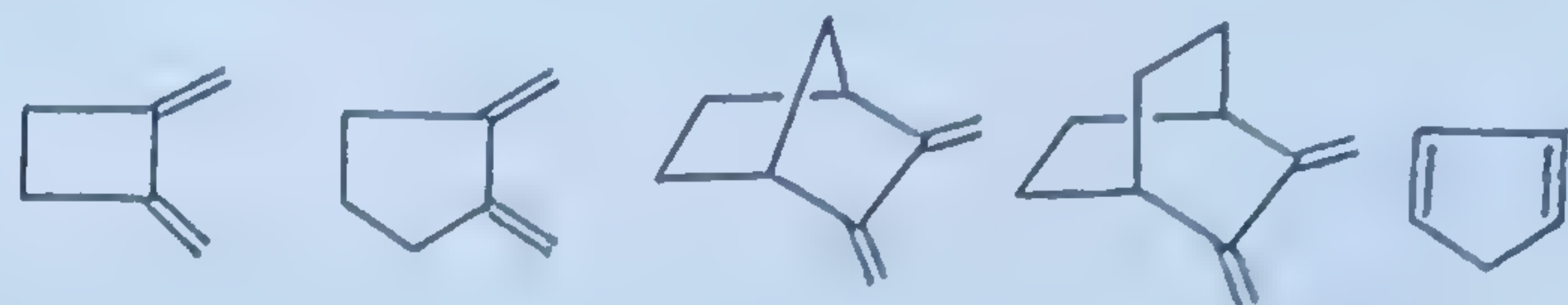


Reactivitatea redusă a compușilor 1-*cis*-substituiți și, mai ales, 1,1-disubstituiți este remarcabilă. Oare acești compuși pot adopta conformație *s-cis*? Conformația *gauche* poate fi implicată, în aceste situații, într-o reacție de cicloadiție [4+2]:



Pentru dienele cu conformație cisoidă rigidă, $\log k_2$ depinde de distanța 1,4. Creșterea distanței, de exemplu cu 1 Å, are

ca efect scăderea vitezei de reacție cu câteva ordine de mărime.



Parametrii $\Delta H^\ddagger$ și $\Delta S^\ddagger$ oferă posibilitatea de a stabili date interesante privind mecanismul de reacție. Entalpia de activare, $\Delta H^\ddagger$, este în general mică în sinteze dien. Entropia de activare, $\Delta S^\ddagger$, este în schimb un parametru semnificativ. În tabelul 2 se prezintă câteva date privind $\Delta S^\ddagger$ pentru câteva sisteme.

Concluzii: a) $\Delta S^\ddagger$ este independent de viteza absolută. Modificările de viteză de reacție provin practic din variația $\Delta H^\ddagger$; b) factorii structurali practic nu afectează $\Delta S^\ddagger$; c) solventul are un efect minor. Dacă ar fi intermediar amfionie efectul solventului este apreciabil; d) valoarea absolută $\Delta S^\ddagger$ este cuprinsă în intervalul $-40 \dots -30$ unități entropice. Trecerea din starea inițială către starea de tranziție implică o îngustare remarcabilă a gradelor de libertate. Dacă reacția de cicloadiție ar decurge prin intermediari 1,4-diradicali, în care etapa determinantă de viteză ar fi închiderea inelului, entropia ar avea o valoare negativă mare. Deci $\Delta S^\ddagger < 0$ nu exclude mecanismul în două etape.

Dependența de presiune. Cicloadițiile sînt reacții care decurg cu descreștere de volum. Creșterea presiunii determină o creștere a vitezei de reacție. În conformitate cu teoria lui Eyring, se poate determina parametrul de activare $\Delta V^\ddagger$ (diferența între volumul stării de tranziție și volumul stării fundamentale), din dependența de presiune a valorii k_2 :

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial \ln p} \right)_T = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$$

Valoarea absolută și semnul $\Delta V^\ddagger$ și compararea cu $\Delta V^\ddagger$ permite formularea unor concluzii importante. De exemplu, formarea unei singure legături are $\Delta V^\ddagger = 10-15$ (cm³/mol). În tabelul 3 se prezintă câteva date privind $\Delta V^\ddagger$ și ΔV ale unor reacții de cicloadiție.

Concluzii: a) $\Delta V^\ddagger$ are valoare mare pentru cicloadițiile [1+2]. Ordinul de mărime este de peste trei ori mai mare decât valoarea așteptată dacă s-ar fi format o singură legătură (cu condiția să nu apară și fenomene de electrostricție);

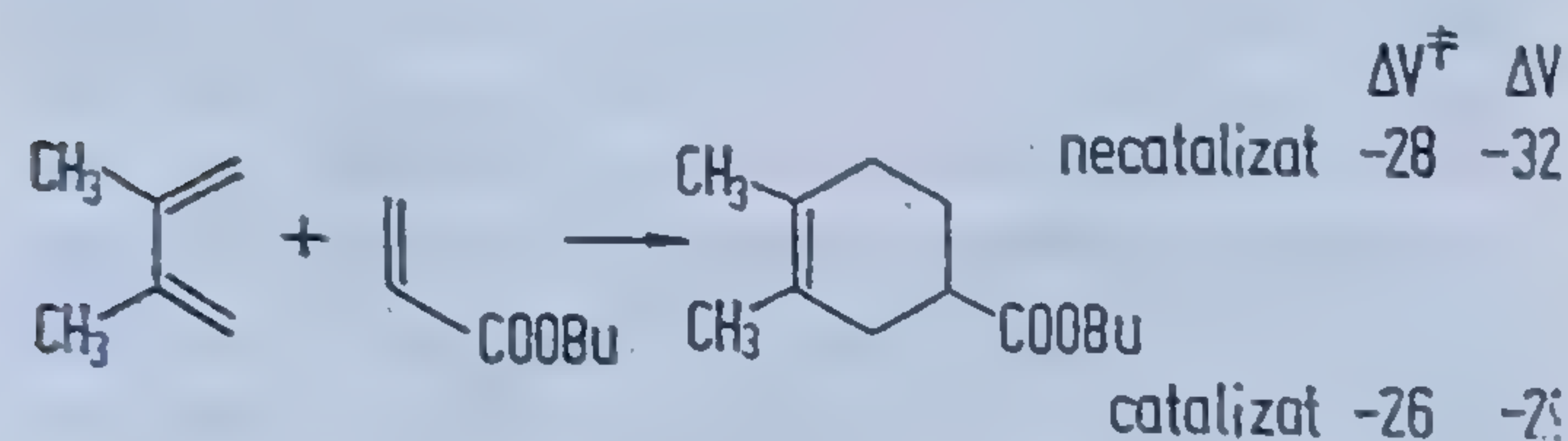
Tabelul 2

Nr. crt.	Diena	Dienofila	Solvent	$\Delta S^\ddagger$ cal·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	Autori
1	Ciclopentadienă	17 dienofile	dioxan	-38...-29	Sauer, 1964
2	9,10-Dimetilantracen	16 dienofile	dioxan	-41...-33	Wasserman, 1965
3	Antracen	tetracianetilenă	14 solvenți	-40...-30	Cookson, 1965
4	2,3-Dimetil-butadienă	m-cloro-	CH ₂ Cl ₂	-33	Hamer, 1966
5	Hexaclorociclopentadienă	metilnitro-benzen	dioxan	-40...-31	Sauer, 1962
6	Tetracloro- și tetrabromo-o-benzochinone	4 dienofile			
		CH ₂ =CH-Br	dioxan	-38...-31	Kononov, 1975

Tabelul 2

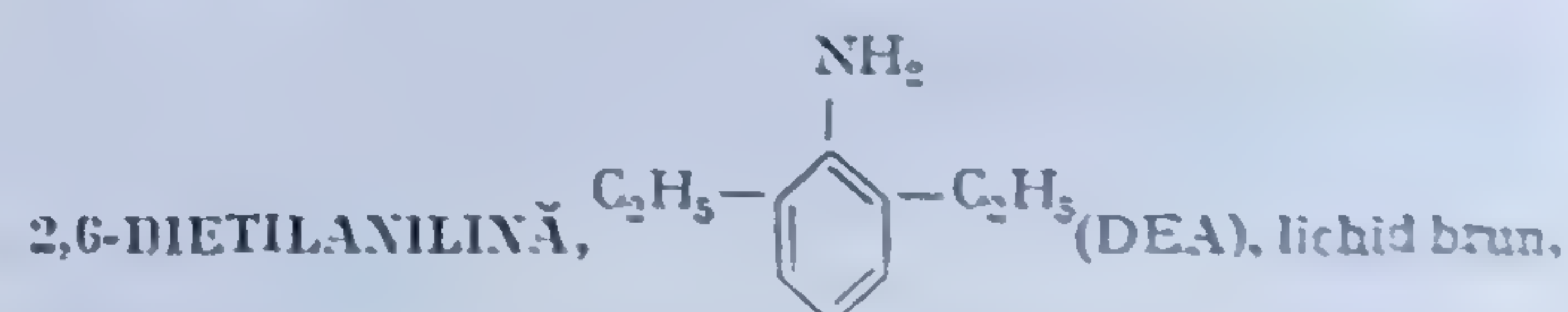
Reacție cu	Solvent	T, °C	$\Delta V^\ddagger /$ (cm ³ /mol)	ΔV (cm ³ /mol)
A. Anhidridă maleică 1) 2-metilbutadiena	dichloretan	35	-37,0	-35,5
	acetat de etil	35	-34,4	-36,8
	acetonitril	35	-37,5	-34,5
	acetona	35	-39,0	-35,9
	acetonitril	65	-41,6	-36,9
	nitrometan	35	-32,5	-30,7
2) 2-clorobutadienă	clorură de metilen	35	-39,6	-30,3
3) 2-metilbutadiena				
4) 1,3-ciclohexadienă				
B. Acrilat de metil				
1) 2-metilbutadienă	bromură de n-butil	21	-30,8	-36,9
C. Dimetilacetilen-dicarboxilat				
1) ciclopentadienă	acetat de etil	10	-30,2	-33,9

b) în anumite cazuri $\Delta V^\ddagger > \Delta V$, ceea ce înseamnă că starea de tranziție are un volum mai mic decât volumul produșilor. Probabil că în starea de tranziție, orientarea *endo* este extrem de puternică; c) solvenții nu au efecte apreciabile; d) în cazul reacțiilor catalizate, variația în ΔV este neglijabilă, așa cum rezultă din datele menționate pentru cicloadiția 2,3-dimetilbutadienei cu acrilat de butil:



Datele obținute din dependența de presiune a reacțiilor de cicloadiție reprezintă un argument foarte convingător că în starea de tranziție a sintezei dien legăturile se formează

simultan. Această concluzie este coerentă cu influența solventului și datele stereochemice.



cu p. cong. 3°C; p.f. 243°C, d_4^{20} 0,959; p. infl. 118°C (creuzet deschis) și p. infl. 84°C (creuzet închis); p. autoaprindere 330°C; n_D^{20} 1,5444—1,5465; distilă 5—95% în intervalul 232...236°C. Conținutul în apă al 2,6-d. este 0,2% gr.; solubilă în alcool și în toluen, insolubilă în apă. Principalul procedeu de fabricare a 2,6-d. este alchilirea anilinei cu etenă, în prezența anilidei de aluminiu, $\text{Al}(\text{HNC}_6\text{H}_5)_3$, drept catalizator, și a unor inițiatori pe bază de iod, conform schemei simplificate din fig. 1. Anilina anhidră se amestecă

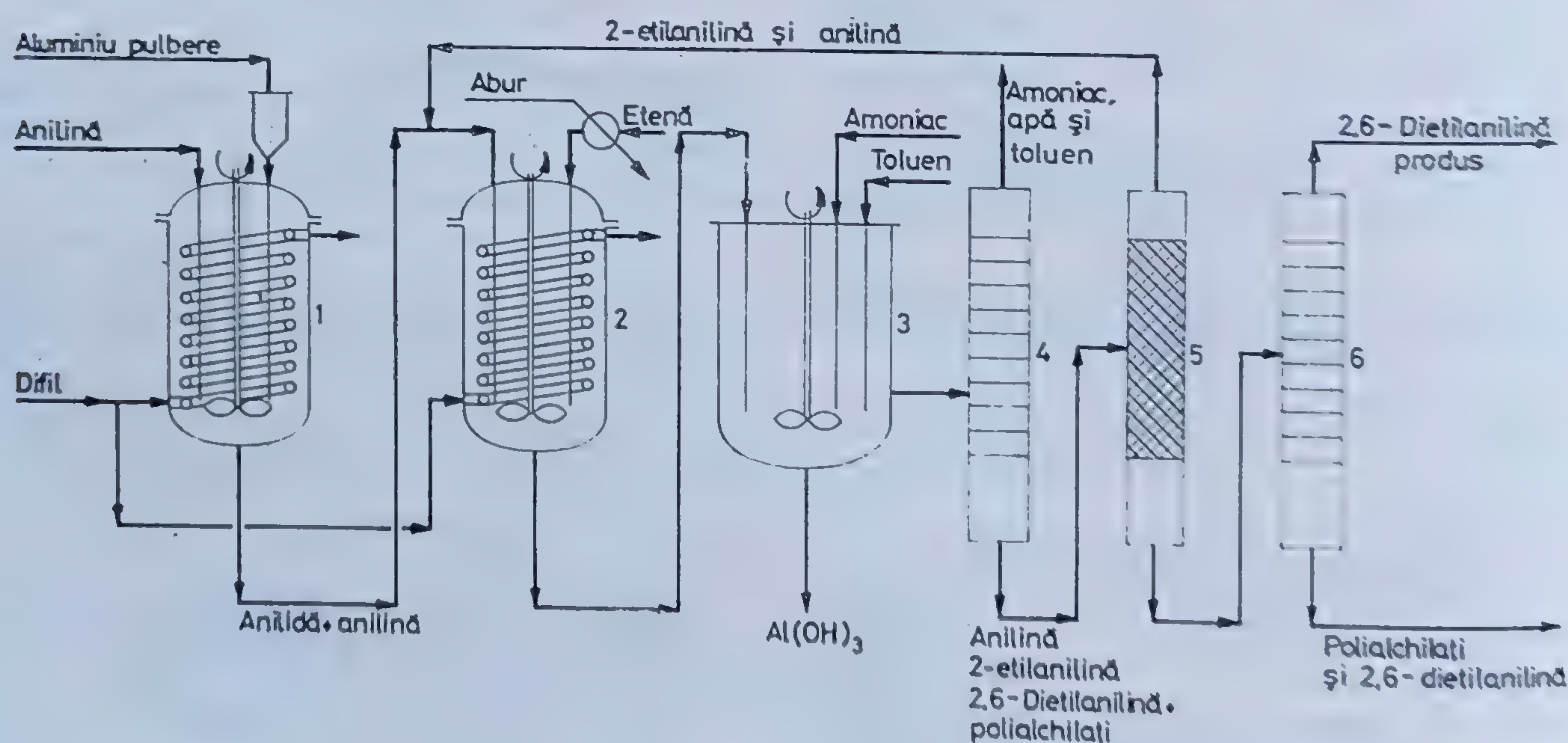


Fig. 1. Schema tehnologică simplificată a fabricării 2,6-dietilanilinei:
 1 — autoclavă pentru prepararea anilidei de aluminiu; 2 — autoclavă de etilare; 3 — autoclavă pentru hidroliză și separarea hidroxidului de aluminiu; 4, 5 și 6 — coloane de distilare.

incet cu pulbere de aluminiu, după ce a fost mai întâi încălzită la temperatură de peste 200°C, prin circulația forțată a difuzului cald în serpentina interioară a autoclavei, 1. Se continuă introducerea pulberii de aluminiu sub agitare continuă, menținând presiunea constant sub 10 bar, fără variații de temperatură. După ce s-a introdus întreaga cantitate de pulbere de aluminiu necesară șarjei, anilida și anilina se trec în autoclava de etilare 2, de asemenea cu funcționare discontinuă. Etena comprimată și preîncălzită este barbotată în amestecul lichid (sub agitare continuă), de anilină și anilidă, a cărui temperatură se ridică la 250...350°C, funcție de presiunea la care se lucrează. Dacă presiunea de lucru este de 170 bar, se poate lucra la temperaturi de 200...300°C, pe cînd la o presiune de lucru de numai 50—60 bar, temperatura de lucru necesară poate ajunge la 350°C. Încălzirea se face tot cu difuz, care circulă printr-o serpentină inferioară a autoclavei. Unele cercetări menționează că și iodul sau iodurile de Ni, Co sau Al, 1—2% față de anilină, scad temperatura de lucru. După terminarea reacției de etilare, conținutul autoclavei se răcește și se transvasează în autoclava 3, în care se adaugă amoniac și toluen, pentru ca anilida de aluminiu să se descompună și hidroxidul de aluminiu să poată fi separat, filtrat și uscat. Unele procedee separă catalizatorii prin distilare, altele folosesc alte baze în locul amoniacului. 2,6-D. împreună cu toluenul, anilina nereacționată, 2-etilanilina și polialchilații sînt introduse în prima coloană de distilare, din care la vîrf se separă amoniacul, apa și toluenul, iar produsul de blaz este introdus în cea de a doua coloană. Alimentarea coloanei 5 se face cu 2,6-d., anilină, 2-etilanilină și polialchilați. Pe la vîrfurile coloanei se separă anilina și 2-etilanilina, care se recirculă la alchilare în autoclava 2, iar produsul de blaz alimentează coloana 6. Pe la vîrfurile acestora se obține produsul finit, 2,6-d., de 97—98%, iar în blaz rămîne un amestec de polialchilați cu cîteva procente de 2,6-d. Într-o coloană cu vacuum se poate recupera și această 2,6-d. Pentru capacități de 2000—3000 t/an 2,6-d. se poate face și o distilare discontinuă a 2,6-d.

Bibl.: Ecke, G. G., Napolitano, P. J., Kolka, A. J., în *J. Org. Chem.*, 21. 711 (1956); Storh, R., Brevet R.F. Germania, 951501 (31.10.56); Napolitano, P. J., Brevet S.U.A., 3.649.693, mai 1972; Brevet R. S. România 75.880/1978; Brevet R. S. România 77.243/1979.

DIETILBENZENI, (DEB), $C_2H_5-C_6H_4-C_2H_5$, se găsesc sub formă de izomeri, 1,2 sau *o*-d., 1,3 sau *m*-d. și 1,4 sau *p*-d. Industrial se fabrică împreună cu etilbenzenul, prin alchilarea benzenului cu etena, practic în toate sistemele catalitice, în sistem eterogen gaz-lichid sau gaz-solid. La temperatura ambiantă sînt lichide incolore, cu masa moleculară 134,2 g/mol, miros aromatic caracteristic, solubili în alcool și benzen, insolubili în apă. Cele mai mari diferențe de proprietăți fizice le prezintă la temperaturile de congelare: *o*-d. —31°C; *m*-d. —84°C și *p*-d. —43°C. Temperaturile de fierbere sînt apropiate, respectiv 184,4, 180,5 și 183,8°C, din care cauză separarea prin distilare nu este practic posibilă. Densitatea și indicii de refracție sînt de asemenea apropiați. Doza letală $DL_{50} = 1200$ mg/kg administrat oral la șobolani. Are temperatura de inflamabilitate 55,6°C și temperatura de autoaprindere 395°C.

Procedee de fabricare. Fabricarea separată a celor trei izomeri nu este în general necesară. *p*-D. este singurul care are utilizări în absența *o*- și *m*-d., dar și acesta se poate separa din amestec prin adsorbție pe site moleculare. Datele din literatura de specialitate indică pentru fabricarea *o*-d., sinteza din propilidenacetona și butadienă, cînd rezultă 4-etil-5-acetilciclohexenă, care prin reducere trece în *o*-d. liber de ceilalți izomeri. Pentru izomerul *m*-d., se indică separarea prin sulfonare și cristalizare fracționată. Procedeele industriale folosesc fracția de polialchilbenzeni, din care se separă izomerul *d*. Există posibilitatea ca să se controleze producția de *d*. prin reglarea introducerii benzenului în reactorul de

alchilare a benzenului cu etenă pentru producerea etilbenzenului (EB), astfel încît să se obțină un raport etilbenzen : *d*. de 1 : 1, în fluxul de ieșire. Față de situația normală a alchilării pentru producerea etilbenzenului, se poate obține compoziția fluxului de ieșire din reactorul de alchilare redată în tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziția fluxului de ieșire din reactorul de alchilare, în cazul funcționării normale sau cu producție mărită de dietilbenzen

Componenții	Compoziția la funcționare normală % gr.	Compoziția la funcționare cu producție mărită de dietilbenzen % gr.
Benzen	43	20
Etilbenzen	40	30—35
Dietilbenzeni	12,5	30—35
Trietilbenzeni și aromate grele	2,5 1,5	8—10
Aromate ușoare	1,5	} 3
Izopropilbenzen și nearomate	0,5	

Fracția *d*. care se supune distilării în vid pentru concentrare și purificare (fig. 1, p. 126) are următoarea compoziție aproximativă: 80% *d*. și 20% aromate ușoare, grele și nearomate (trihexa-etilbenzeni, difeniletan și fracții ușoare). Cei 80% *d*. au următoarea compoziție: 5% *o*-d., 30% *p*-d. și 65% *m*-d. Distilarea se face în vid de 20 mmHg și 80°C la vîrf și 175 mmHg și 150°C în blaz. Ambele coloane au același regim de lucru și cea 20 talere fiecare. În blazul primei coloane, concentrația ajunge la 96%, iar în produsul de vîrf al celei de a doua coloane se obține un amestec de *d*. de 98%. Frațiile ușoare (vîrfurile primei coloane) și cele grele (blazul celei de a doua coloane) se recirculă în reactorul de alchilare benzen din instalația de etilbenzen. Separarea *p*-d. de *o*- și *m*-d. se face pe site moleculare similare cu cele de la separarea xilenilor, unde se folosește ca desorbent. Un procedeu recent pentru fabricarea *p*- și *m*-d. în raport de 3 + 3—10 la 1, pornește de la etilbenzen, care se alchilează cu etenă la temperatura de 320...380°C și ușoară suprapresiune, prin trecere peste un catalizator zeolitic microsferic, de tipul celui folosit la conversia metanolului la olefine (Brevet R. S. România nr. 87413/1985). Reactorul este cu catalizatorul fluidizat de reactanți, viteza spațială fiind de 1—3 h⁻¹, exprimat în etilbenzen lichid. Conversia la o trecere este de 15—25% față de etilbenzen. Etilbenzenul nereacționat se recirculă în reactor. Există și procedee cu catalizatori zeolitici în strat fix, pentru alchilarea selectivă a etilbenzenului la *p*-d., la temperaturi de cea 400°C și presiuni de pînă la 25 bar, obținîndu-se izomerul *p*-d. de pînă la 98%.

Utilizări. p-D. se folosește ca desorbent în instalațiile de separare xileni. Amestecul de izomeri se poate dehidrogena catalitic la temperaturi de cea 600°C, obținîndu-se divinilbenzenul, necesar la fabricarea unor rășini schimbătoare de ioni. În afară de utilizările din instalațiile de etilbenzen, izomerul *d*. s-a mai folosit și ca aditiv în benzinele de avioane pentru corectarea cifrei octanice, iar în prezent și pentru unele benzine auto speciale.

DIETILCETONĂ (pentan-3-onă), C_5H_8O , masă mol. 80,13, lichid incolor, inflamabil, p.f. 102,2°C, p.t. 39,4°C, d_{25}^{25} 0,8150, n_D^{20} 1,3927, punct de inflamabilitate

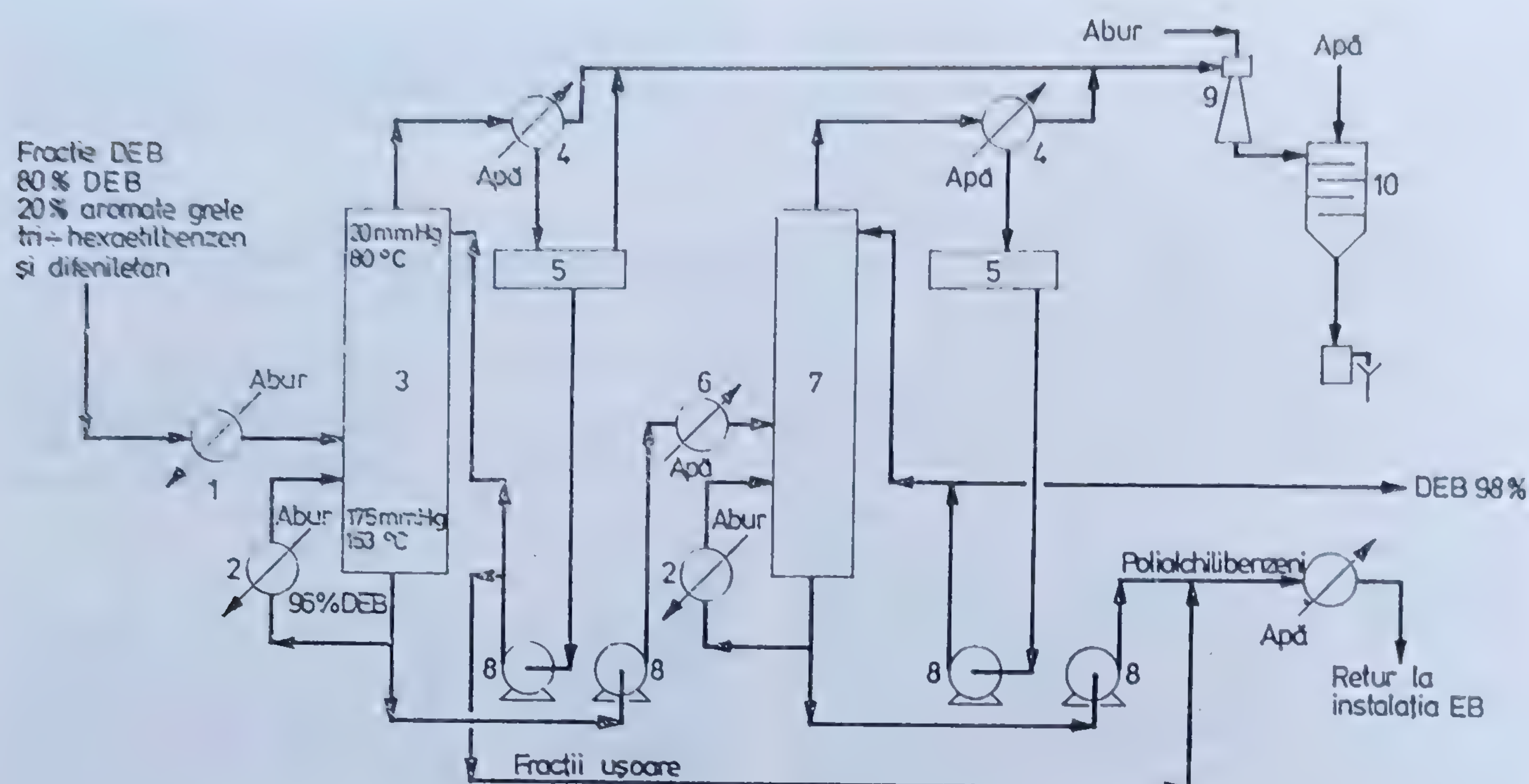


Fig. 1. Instalație pentru concentrarea amestecului dietilbenzen prin distilare în vid:

1 — preîncălzitor; 2 — reîncălzitor; 3 — coloană de distilare; 4 — condensator; 5 — vase de reflux; 6 — răcitor; 7 — coloană de rectificare; 8 — pompe; 9 — ejectoare; 10 — condensator barometric.

13°C, solubilitatea în apă la 40°C 3,4%, miscibil cu alcoolul etilic și eterul etilic. Formează amestec azeotrop cu apă (p.f. 82,9°C, 86% d.), *n*-propanol (p.f. 94,9°C, 43% d.), acetat de propil (p.f. 100,75°C, 40% d.), *i*-butanol (p.f. 101,9°C, 78% d.). Se prepară cu randament bun prin trecerea acidului propionic în fază gazoasă peste catalizatori de oxid de toriu sau ceriu (400°C), oxizi de fier (430...490°C), oxid de mangan (400...450°C), carbonat de calciu (450...500°C). Se formează prin oxosinteză din etenă, oxid de carbon și hidrogen cu catalizator de cobalt, la 17–40 atm și 65...93°C. Este un bun solvent tehnic pentru uleiuri, ceruri și rășini. Se folosește pentru deparafinarea fracțiilor petroliere.

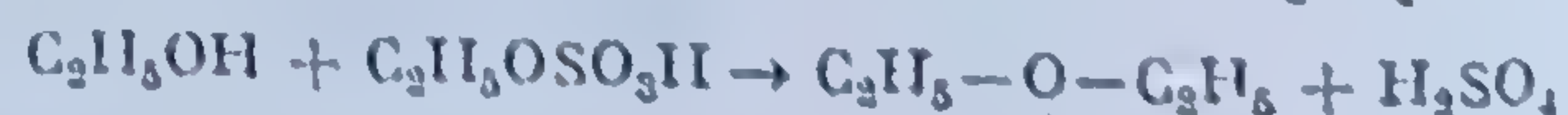
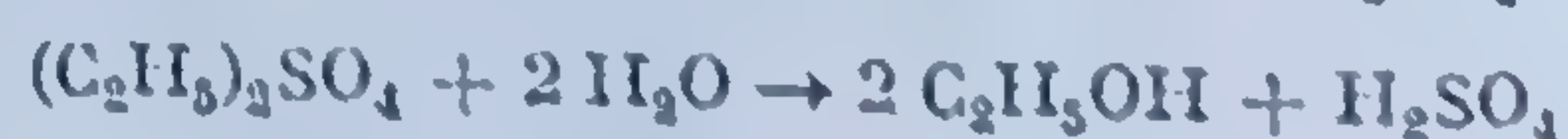
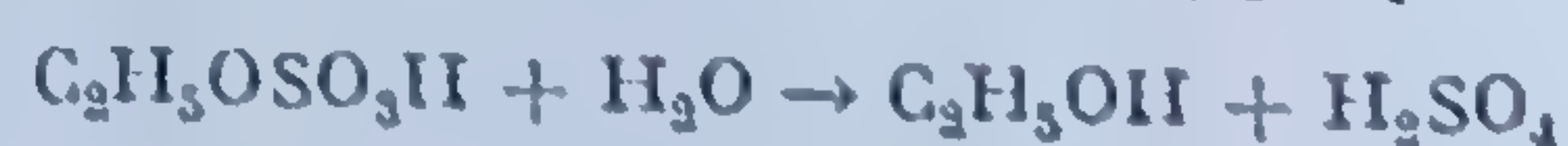
DIETILENGLICOL, ETILENGLICOL

DIETILETER, $C_2H_5-O-C_2H_5$ (eter etilic, etoxietan, etiloxid), masă mol. 74,12, lichid mobil, incolor, cu miros caracteristic, p.t. — 129°C, p.f. 34,6°C, d_4^{20} 0,7135, n_D^{20} 1,3538, viscozitate η 0,2448 cP, tensiune superficială σ (20°C) 17,1 dyn/cm, căldură de formare 907 cal/g, căldură specifică (30°C) 0,547 cal, căldură de vaporizare (34,7°C) 86,4 cal/g, punct de inflamabilitate — 40°C, temperatură de autoaprindere 190°C, limite de explozie 1,85–36,5% vol. în aer, solubilitate în apă la 20°C 6,8%, solubilitatea apei în d. 1,2%. Formează un azeotrop cu apa cu p.f. 34,2°C cu compoziția 1,3% apă, 98,7% d. Este miscibil cu mulți solvenți organici (alcooli, benzen, solvenți clorurați, hidrocarburi alifatici etc.). Descoperirea d. aparține lui Paracelsus și Valerius Cordus în anii 1525, respectiv 1552, prin acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra alcoolului etilic de fermentație, de unde și denumirea veche de eter sulfuric. Termenul a fost menținut până în jurul anului 1800, când s-a stabilit compoziția, iar în 1851 Williamson l-a stabilit structura. Industrial d. se obține prin deshidratarea etanolului cu acid sulfuric concentrat la 140°C printr-un procedeu continuu la un raport molar etanol/ H_2SO_4 de 1,2:1. Shuteza

d. decurge prin intermediul sulfatului acid de etil conform reacțiilor:

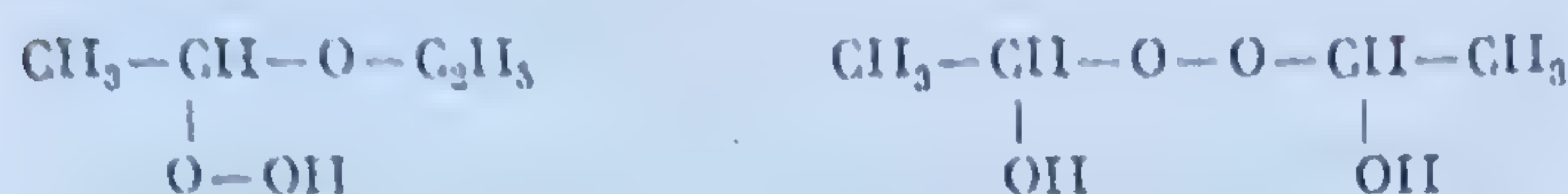


Consumul de acid sulfuric este de 0,5 kg/100 kg d. Procedul pune probleme deosebite de coroziune. În locul acidului sulfuric se pot folosi acidul benzensulfonic, alaun (procedee utilizate curent în S.U.A.) sau săruri. Purificarea d. obținut prin deshidratarea continuă a etanolului se realizează prin spălări cu soluții alcaline și cu permanganat de potasiu, urmate de rectificare la 3–7 atm. D. se poate obține, de asemenea, prin hidratarea etenei catalizată de acidul sulfuric, în care apar ca intermediari sulfații de etil și etanolul, conform reacțiilor:



Se lucrează cu un raport molar acid sulfuric: etenă de 1:1–1,4. Hidroliza sulfatului de etil se realizează la cca 125°C menținându-se raportul molar apă: ester astfel încât concentrația acidului sulfuric să se mențină la cca 70%. Etanolul, produs secundar, se reciclează în proces. Proprietățile chimice ale d. sunt determinate de legătura eterică, recunoscută pentru stabilitatea ei. În condiții normale, d. este o substanță relativ inertă din punct de vedere chimic. Prin expunere la aer și lumină, d. formează în timp compuși peroxidici, neizolabili pentru a putea fi caracteri-

zați. Dintre structurile propuse fac parte:

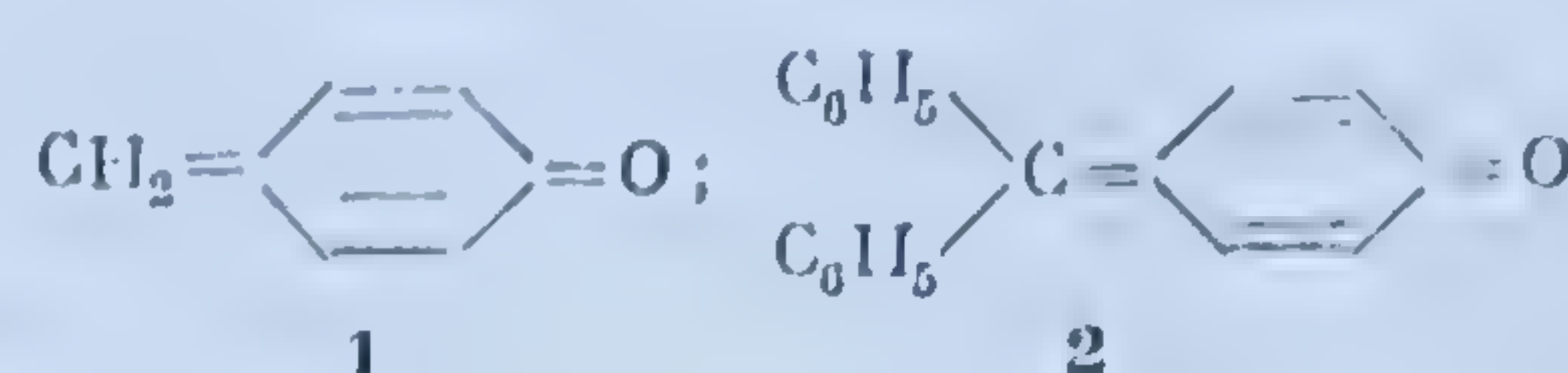


precum și structuri ciclice și polimere. Prezența peroxizilor se decelează iodometric. Cantitativ, se dozează colorimetric sau cu soluție de permanganat după acidulare prealabilă. Compușii peroxidici din d. rămân în blaz la distilare, putând provoca explozii. Distrugerea lor se realizează prin tratare cu acizi slabi, soluții de sulfat feros sau praf de zinc (în prezența acidului acetic și sulfuric). Formarea compuşilor peroxidici este inhibată de antioxidanți ca α -naftol, polifenoli, amine aromatice, aminofenoli etc. În condiții de oxidare energetică d. se descompune. Astfel, la aer în prezența Cu sau Pt la 100°C, d. se rupe în acetaldehidă și formaldehidă, trioxidul de crom și oxizii azotului îl oxidează la acid acetic, acidul azotic îl descompune cu explozie cu formarea nitrului de etil chiar la -15°C. Ruperea legăturii C—O se realizează cu acid iodhidric sau cu pentaclorură de fosfor. D. reacționează cu trioxidul de sulf, pentaoxidul de azot, tetraoxidul de azot (în prezența clorurii ferice) cu formare de ester. Formează eterați cu unele halogenuri, cum sînt BF_3 , BeCl_2 , AlBr_3 , TiCl_4 . Eteratul de trifluorură de bor $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ este un produs comercial. Acesta reacționează cu bromura de etil în prezența fluorurii de argint, cînd se obține fluoroboratul de trietiloxoni $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, utilizat ca agent de etilare foarte eficient. Cu halogenii d. reacționează la lumină cu formare de produși de substituție. D. este folosit ca solvent pentru uleiuri, grăsimi, rășini, alcaloizi. În amestec cu etanolul se utilizează la gelatinizarea nitrocelulozei. D. se poate folosi ca sursă de etenă, prin descompunerea amestecului de d. cu etanol la 650°C pe alumina, drept combustibil de aprindere inițială în motoarele Diesel, ca solvent de extracție pentru acidul acetic sau alți acizi carboxilici. D. se utilizează ca mediu de reacție în sintezele Wurtz și Grignard. S-a utilizat mult timp ca narcotic. Toxicitatea d. este mică. El se absoarbe integral și instantaneu în plămîni și se elimină din organism netransformat (CMA = 400 mg/m³). D. este o substanță periculoasă datorită punctului scăzut de inflamabilitate, limitelor joase de explozie și a formării peroxizilor.

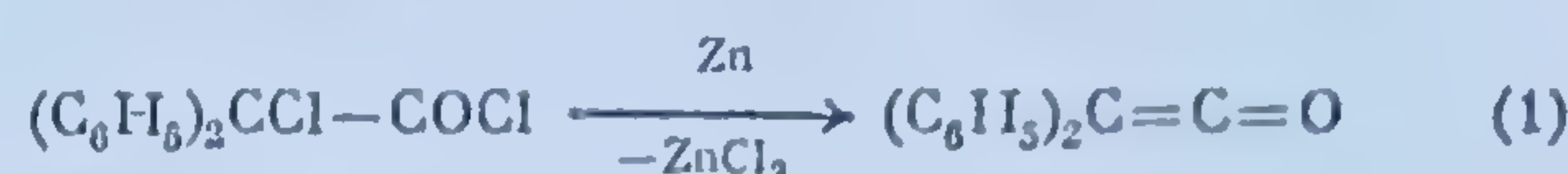
DIFENILAMINĂ, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, masa mol. 169,23, formează cristale lucioase albe, cu miros slab aromatic caracteristic, p.t. 52,9°C, p.f. 302°C (760 torr). Este aproape insolubilă în apă, solubilă în alcool, eter, sulfură de carbon și în acizi tari. Este toxică, inflamabilă, temperatura de aprindere 153°C. D. se prepară prin diverse procedee pornind de la anilină. Reacția anilinei cu clorura de aluminiu are loc la 200...250°C și 6—8 atm. Desaminarea anilinei în fază lichidă se produce la temperaturi de 200...400°C la presiuni de 6—40 torr, în prezența catalizatorilor oxidici (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 etc.) unitari sau în amestec, a compuşilor cu bor (BF_3 , NH_4BF_4 , $\text{NH}_4(\text{OH})_2\text{BF}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{BF}_3$ etc.) sau a unor compuşii cu fosfor sau cu iod. Condensarea anilinei în fază gazoasă, la temperaturi de 400...470°C și presiune atmosferică sau suprapresiune, este catalizată de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sau TiO_2 , ce pot fi impregnate cu compuşii cu bor sau fluor. D. se folosește ca aditiv pentru uleiuri și unsori consistente, stabilizator pentru pulberi fără fum, ca intermediar pentru coloranți și stabilizatori, antioxidanți pentru monomeri, cauciuc și mase plastice.

DIFENILCETENĂ, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, prima cetenă obținută de Staudinger în 1905. Studiile și-au avut originea în încercări anterioare eșuate de a obține compuşii cu unitatea structurală $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (de exemplu, Wedekind, 1901). Pornind de la considerentul că monochinometanul 1, un viallog al celui mai simplu termen al acestei clase, cetena $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, era necunoscut (se știe astăzi că este instabil), dar că fucsonea

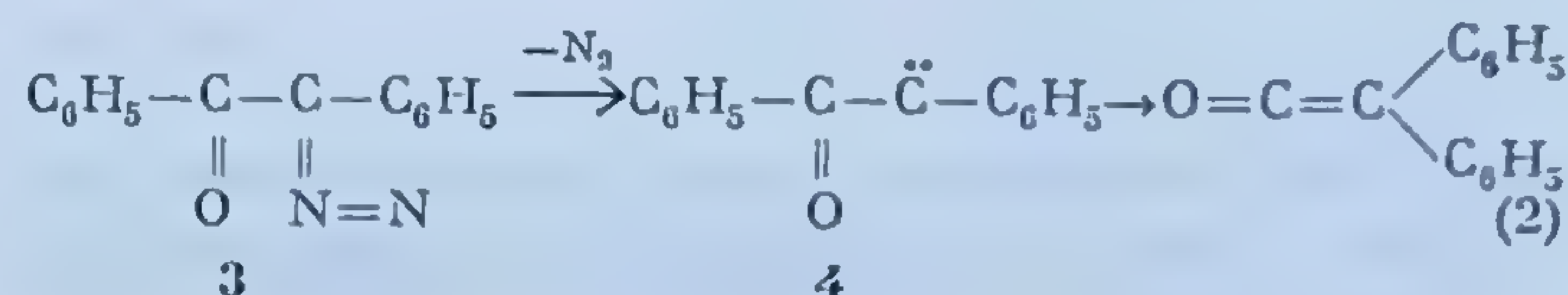
2, derivatul disubstituit al acestuia cu grupe fenil, este un compus stabil:



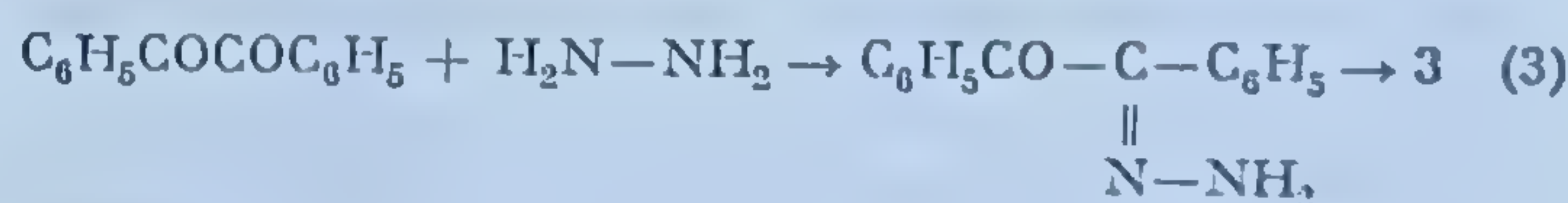
Staudinger și-a propus obținerea d. prin reacția (1):



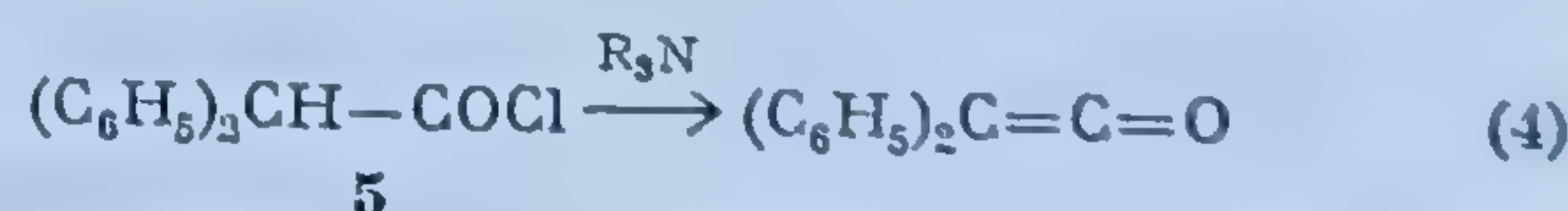
D. s-a dovedit a fi într-adevăr un compus accesibil, chiar dacă stabilitatea ei este mult mai mică decît a fucsonei. Pentru noua clasă de substanțe obținută, Staudinger introduce termenul de *celene*, primul termen al seriei $(\text{CH}_2=\text{C}=\text{O})$ fiind denumit *celenă*, denumirea celorlalți termeni posibili derivînd din denumirea acesteia, nomenclatura fiind păstrată și astăzi. Puțin mai tîrziu, Schroeter propune o metodă bazată pe o transpoziție Wolff (1909):



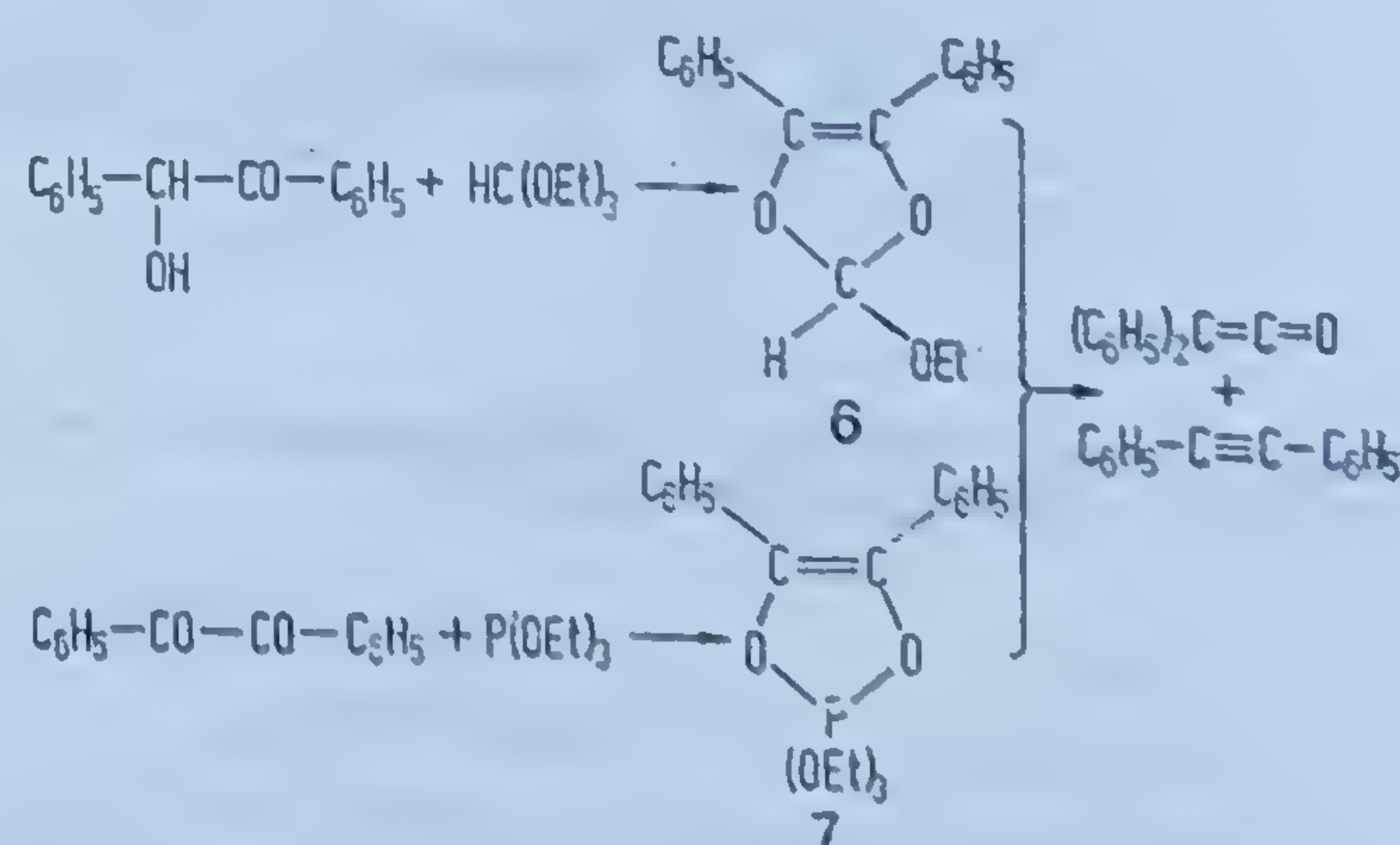
Benzoilfenildiazometanul 3 se obține din benzil și hidrat de hidrazină, hidrazona formată fiind apoi oxidată:



Staudinger a realizat importanța acestei metode, pe care a și aplicat-o în lucrări ulterioare. A intuit, de asemenea, intervenția carbenelor 4 în descompunere (intermediari neacceptați la data aceea), intermediari a căror existență a și reușit s-o demonstreze (v. *Carbene*). Pe lângă cele două metode de obținere a d., menționate, o metodă practică o constituie și dehidroclorurarea clorurii acide 5:

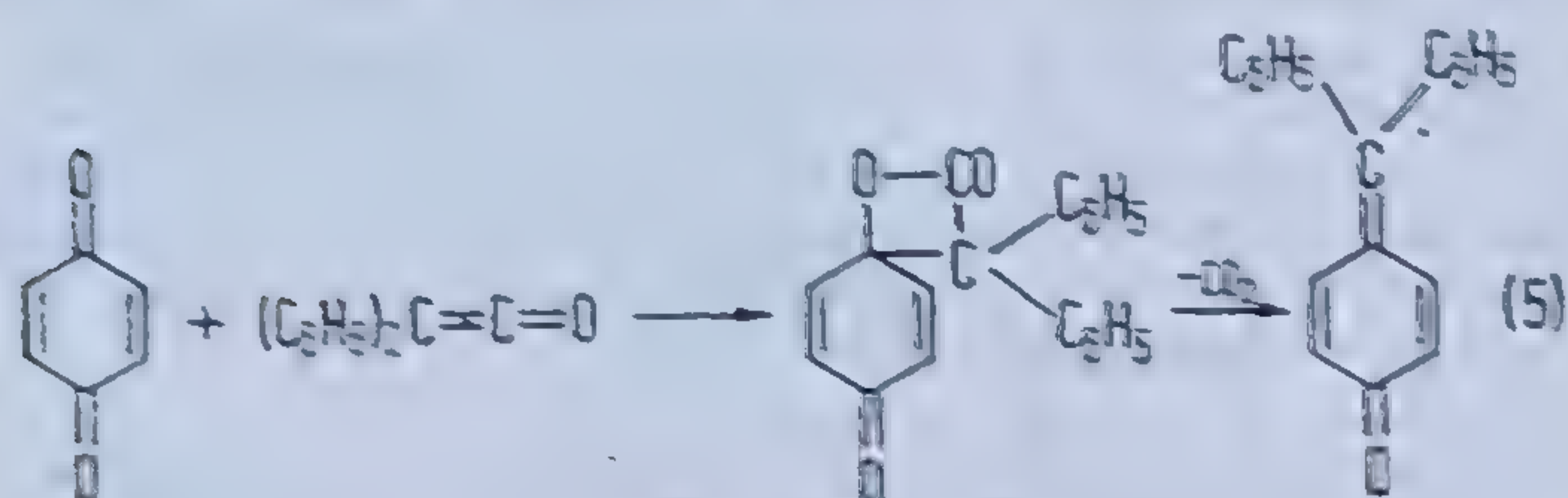


D. poate rezulta, alături de tolan, prin descompunerea termică a unor compuşii heterociclici obținuți din benzoină și benzil:

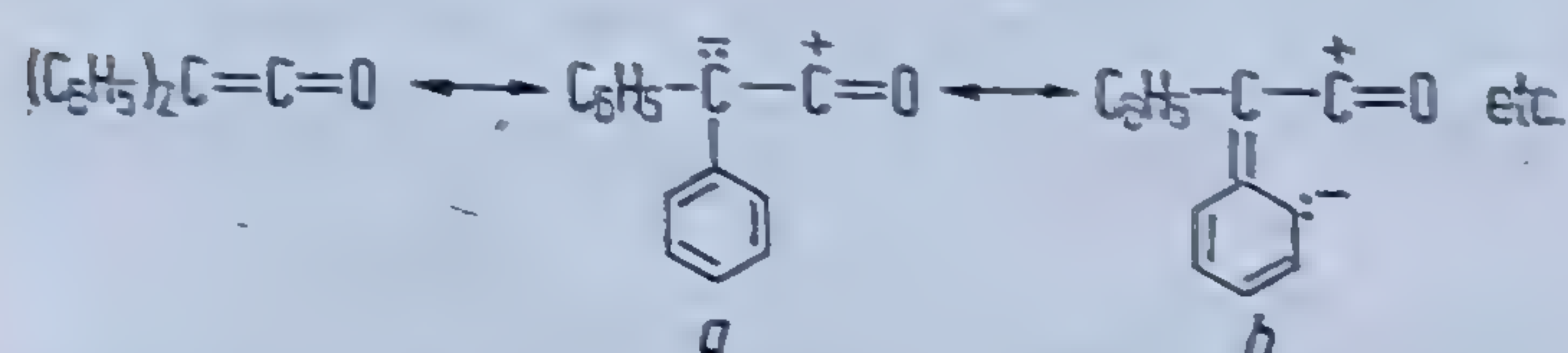


Tolanul, la rîndul său, poate fi transformat în d. prin oxidare cu acizi perbenzoici. Intermediar apar oxizi de acetilenă care se transpun.

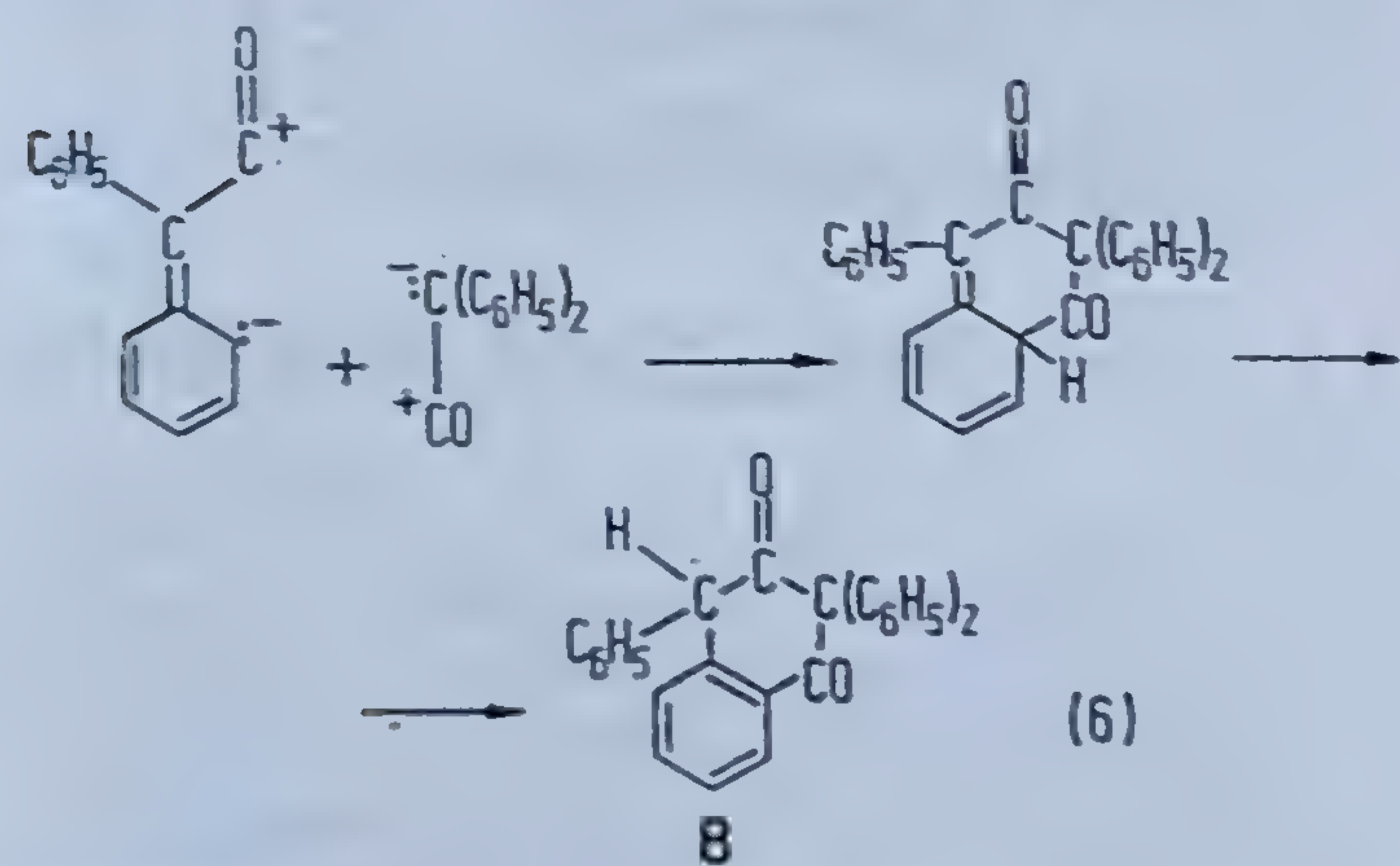
Proprietăți. Lichid greu cristalizabil, p.f. 120°C, 3,5 mmHg, de culoare oranj-închisă. Instabilitatea cetanelor este determinată de tendința lor spre polimerizare și oxidare, chiar cu oxigenul atmosferic. Deși d. este o cetană relativ stabilă, față de oxigenul atmosferic este la fel de sensibilă ca și radicalul trifenilmetil, $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$ (Staudinger). Din această cauză se conservă în atmosferă de azot și pe hidrochinonă. Dă toate reacțiile cetanelor (v. *Cetene*), deși este mai puțin reactivă decât alte cetene cunoscute. Studiile clasice ale lui Staudinger privind comportarea cetanelor se bazează în special pe studiul comportării chimice a d. și a derivatilor substituiți ai acesteia. Dintre aceste reacții trebuie menționată transformarea unei duble legături $\text{C}=\text{O}$ într-o dublă legătură $\text{C}=\text{C}$, ca în exemplul obținerii fucsonei din chinonă:



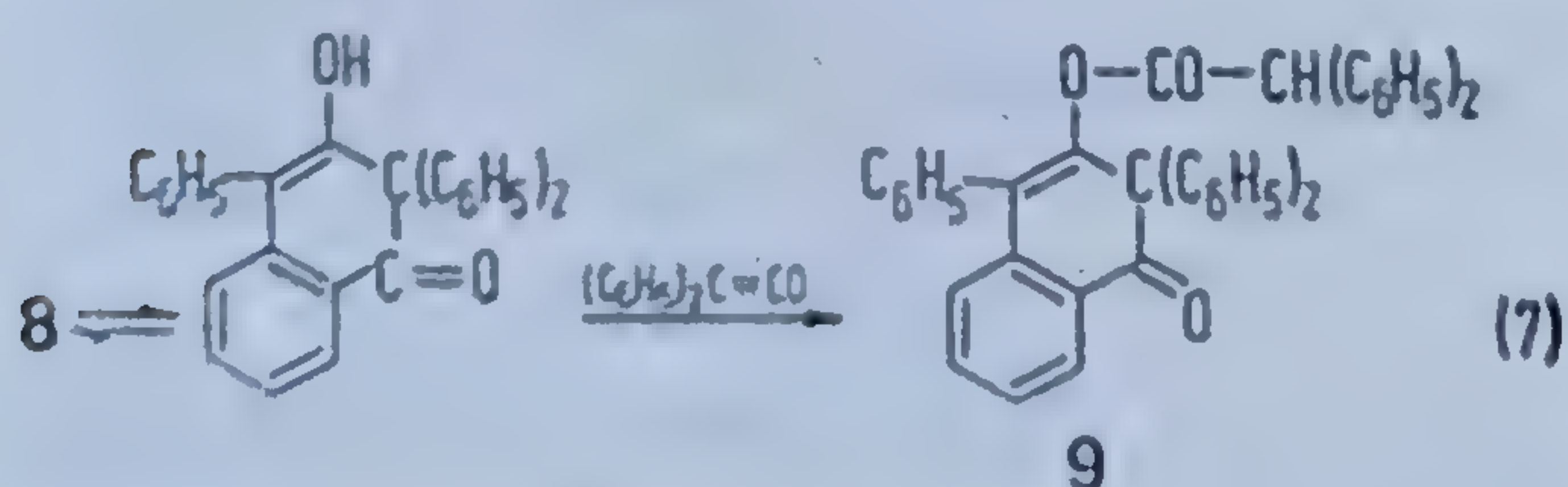
Reacția (5) are numeroase aplicații moderne, printre care și obținerea tetracianochinodimetanului (v. *Tetracianochinodimetan*), din chinonă și dicianocetenă. Repartiția electronilor în d.:



este responsabilă de ușurința cu care aceasta se trimerizează. Formarea trimerului implică în primul rând formarea unui dimer 8, în reacția de dimerizare (6) una din molecule funcționând ca un dipol 1,4 (b), cealaltă ca un dipol 1,2 (a):



Enolul corespunzător dimerului 8 este apoi acilat cu o nouă moleculă de cetenă, formând trimerul 9:

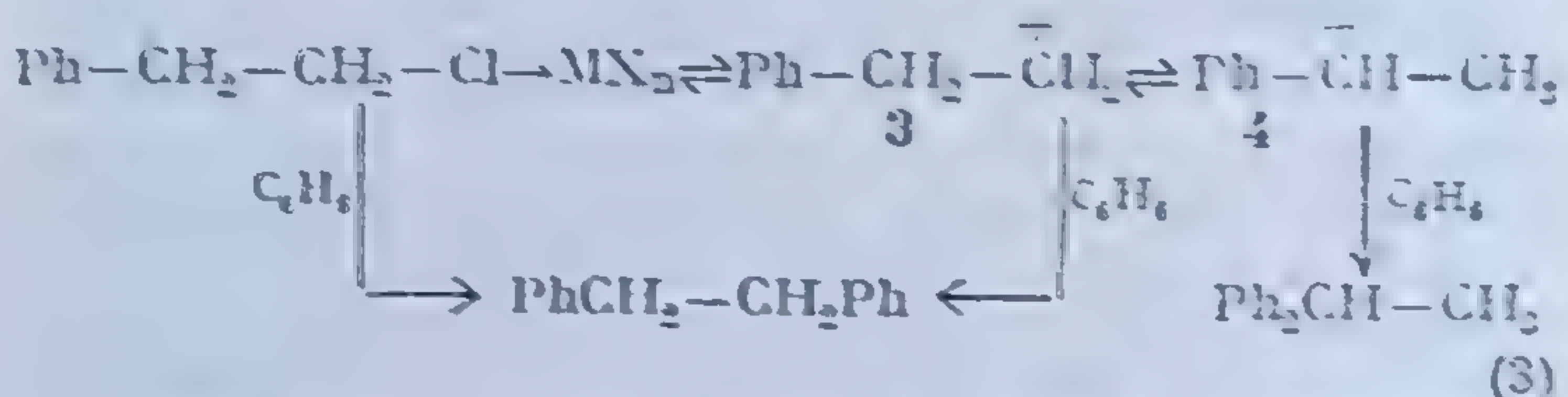
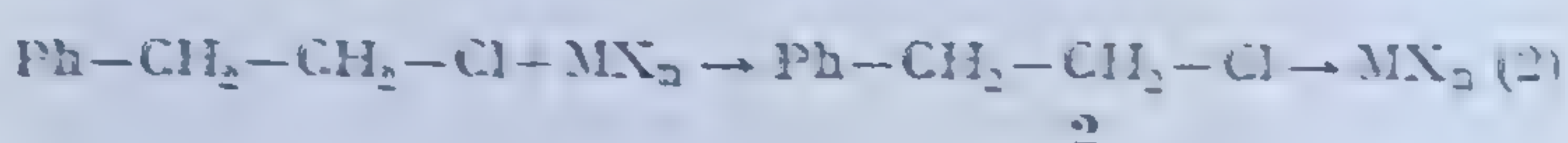
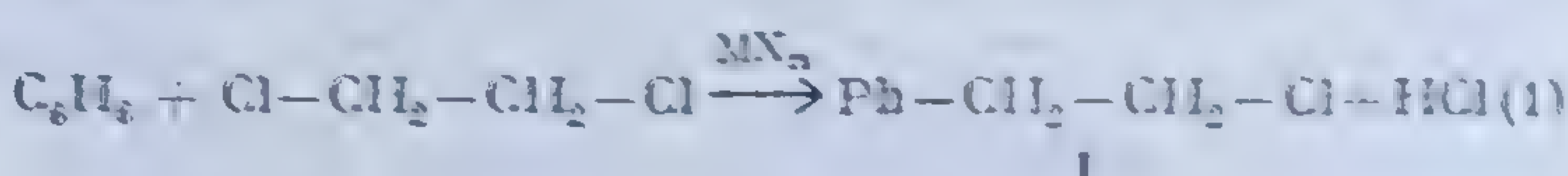


Tendința d. de a reacționa într-o formă dipolară duce la compusi cu inele de 6 atomi se manifestă în numeroase reacții de cicloadiții, mai puțin frecvente la celelalte cetene.

DIFENILETANI. hidrocarburi aromatice izomere, derivând de la etan prin substituție cu grupe fenil, una dintre ele simetrică (1,2-d. sau dibenzil, $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Ph}$), cealaltă nesimetrică (1,1-d., în literatura veche și metil-ditan, $\text{Ph}_2\text{CH}-\text{CH}_3$). Dibenzilul este o hidrocarbură solidă (p.t. 32°C), cu cristale aciculare (din alcool) incolore. 1,1-D. este un lichid incolor, p.f. 268°C.

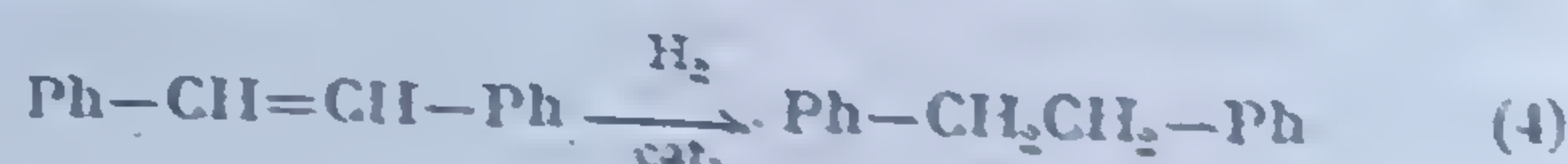
Obținere

Reacții Friedel-Crafts. În metodele de obținere a acestor hidrocarburi prin reacții de tip Friedel-Crafts se obțin de regulă ambii izomeri, datorită reacțiilor de transfer de ion hidruură intramoleculare, ce pot avea loc în intermediarii cationici ai reacției:

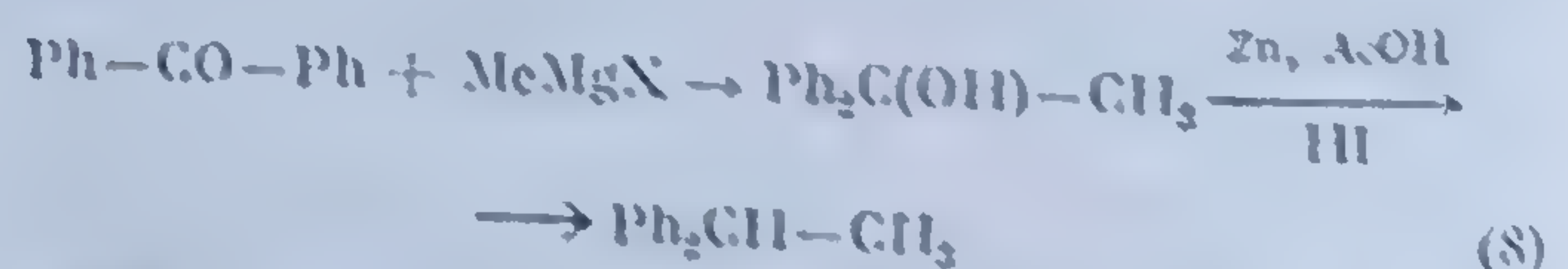
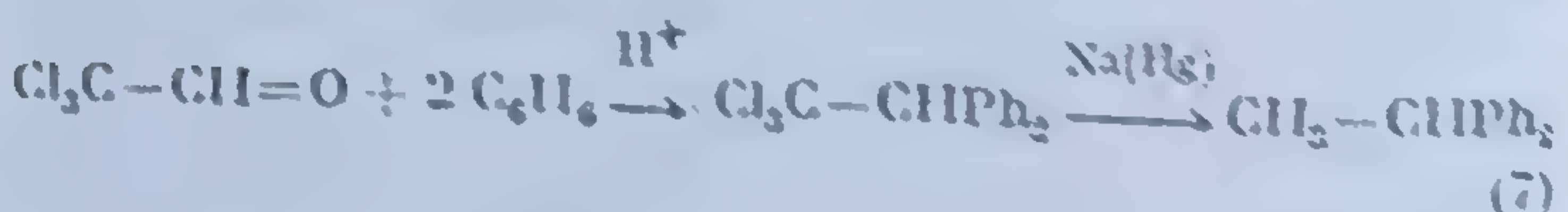
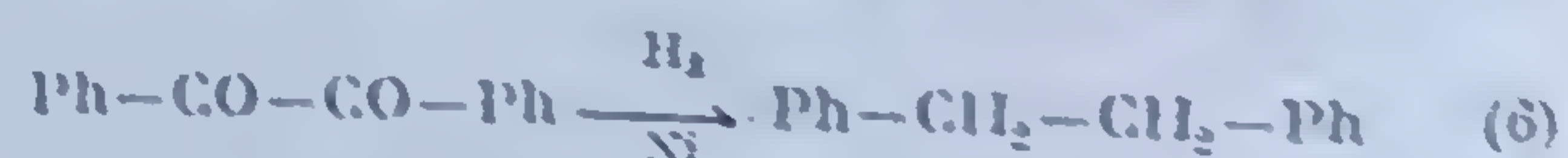


Proporția dintre cei doi izomeri depinde de condițiile de lucru folosite. Astfel, în procesul redat, dibenzilul poate deveni produsul principal de reacție, dacă se folosește un exces mare de benzen (captarea intermediarului 3 înainte de a suferi transpoziția în 4), sau se utilizează un catalizator MX_3 mai blind (de exemplu, HgCl_2 cu praf de Al), făcând mai probabilă reacția decurgând din complexul 2. În aceste reacții, pe lângă cele două hidrocarburi, rezultă și numeroși alți produși de reacție, ceea ce face ca metoda să nu prezinte aplicații decât pentru 1,2-d., într-una din variantele menționate.

— **Hidrogenarea catalitică sau cu metale în curs de dizolvare.** În reacțiile de acest fel se obțin produși puri, reacțiile de izomerizare putând fi excluse. Se poate porni de la alchenele corespunzătoare:

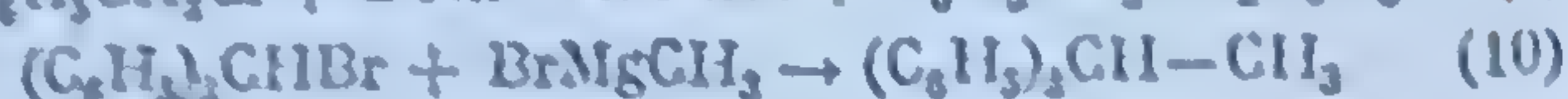


sau de la compuși conținând halogen sau oxigen în moleculă:



Utilizarea compușilor cu scheletul corespunzător, de exemplu, stilbenul în reacția (4) sau a produsului de condensare dintre cloral și benzen în reacția (7), oferă produși necontaminați cu izomerul nedorit.

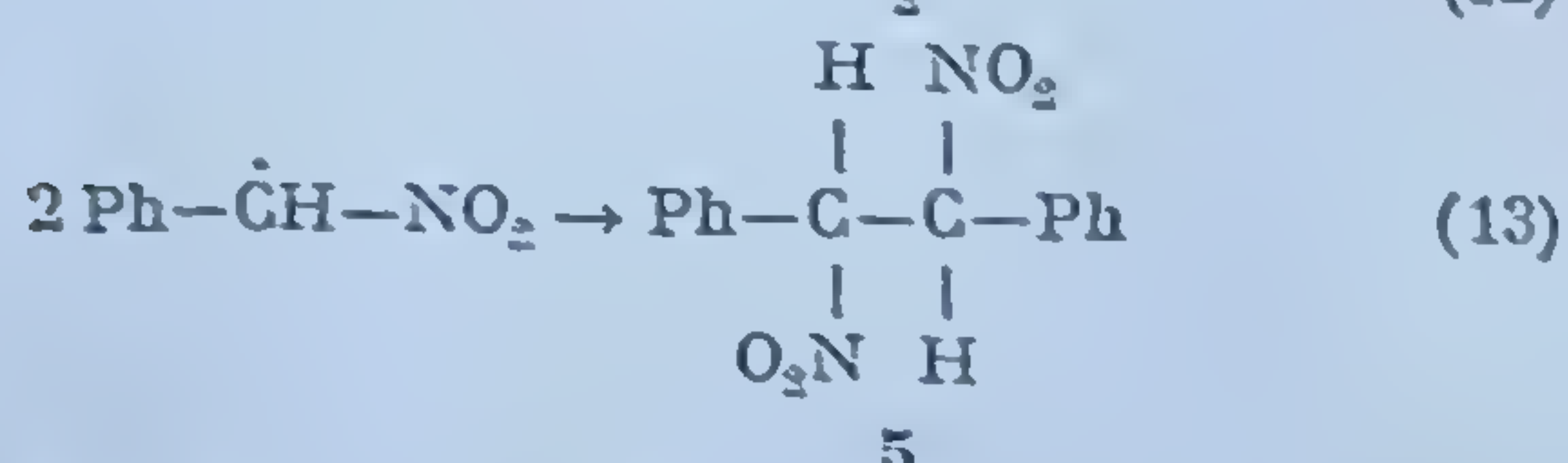
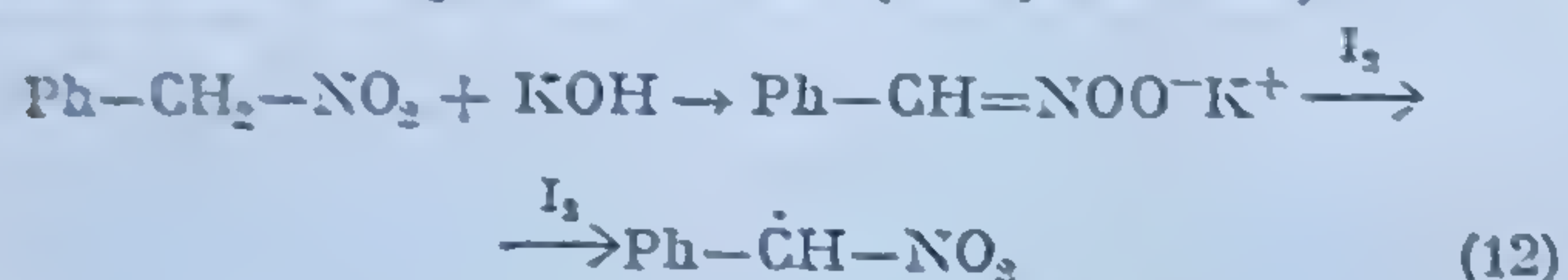
— Reacții de tip Wurtz:



— Formare de dibenzil din radical benzil. Dibenzilul și unii derivați ai acestuia se pot obține prin dimerizarea radicalului benzilic:

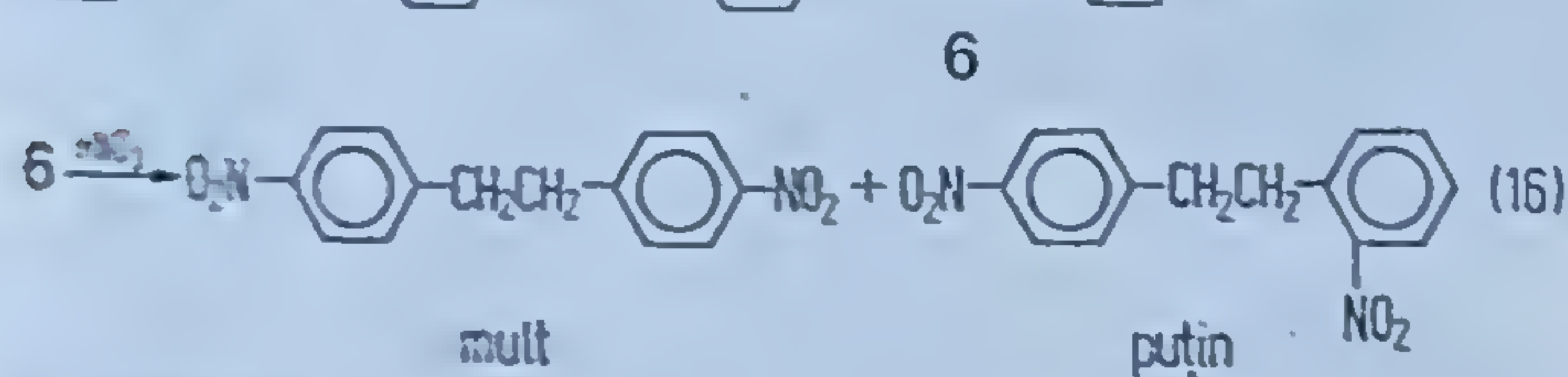
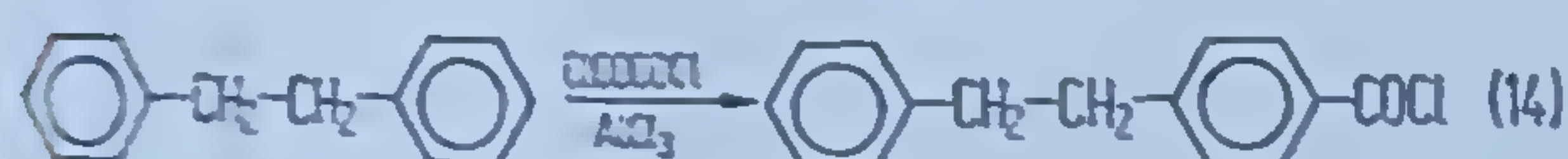


Alături de dibenzil rezultă numeroși alți produși, ceea ce face ca reacția să nu prezinte interes preparativ decât în obținerea unor derivați ai 1,2-d., cum ar fi 1,2-difenil-1,2-dinitroetanul 5 cu p.t. 150...152°C (Nenișescu, 1929):

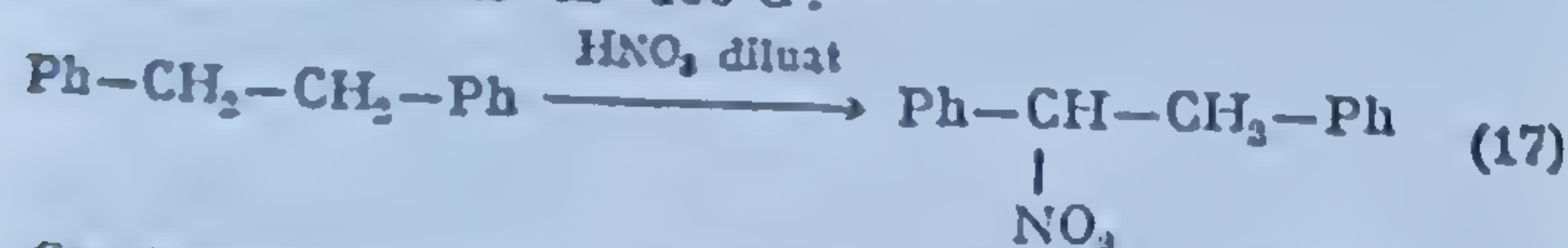


Proprietăți chimice. D. pot da reacții de substituție în nucleele aromatice, reacții de substituție în catena alifatică, reacții de dehidrogenare și piroliză, reacții de oxidare.

— Reacții de substituție aromatică. D. dau toate reacțiile de substituție aromatică, comportându-se similar ca și alți aralcani. Pozițiile *para* se substituie mai ușor decât pozițiile *orto*, rezultând de preferință produși 4-monosubstituiți și 4,4'-disubstituiți, de exemplu:



— Substituții în catena alifatică. D. dau reacții de substituție în poziția benzilică, la fel ca și alți aralcani, de exemplu, dibenzilul poate fi nitrat prin metoda Konovalov, cu acid azotic diluat la 100°C:



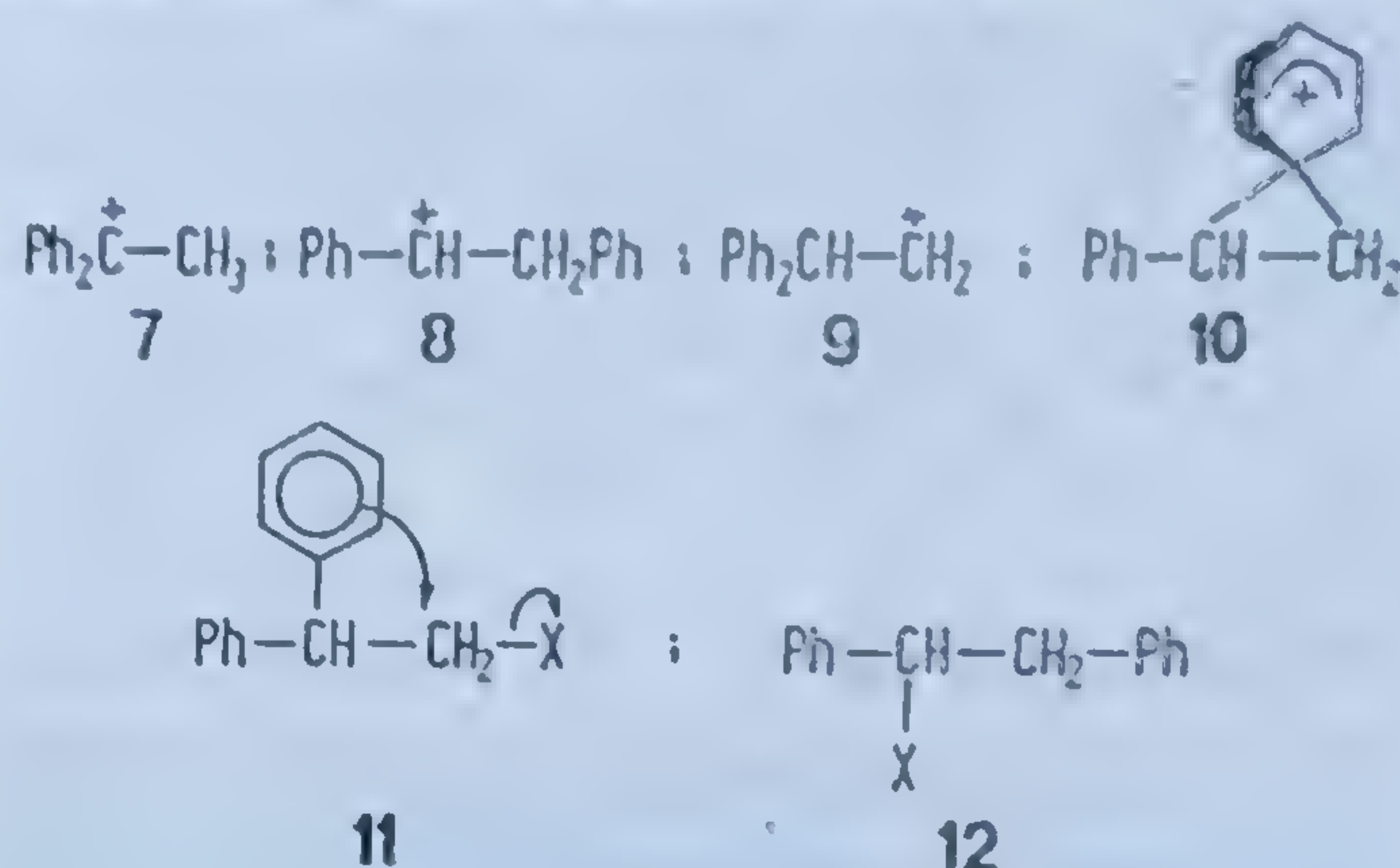
Cu bromsuccinimidă formează α -brom-1,2-difeniletan și 1,2-dibrom-1,2-difeniletan. 1,1-D. dă naștere la 1-brom-1,1-difeniletan.

— Reacții de dehidrogenare și piroliză. Dehidrogenarea dibenzilului duce la stilben (v. Stilben), iar prin piroliza acestuia se formează toluen, stilben, fenantren și numeroși alți produși, implicând ruperea inițială a hidrocarburii în radicali benzil și reacțiile acestuia cu hidrocarbura netransformată.

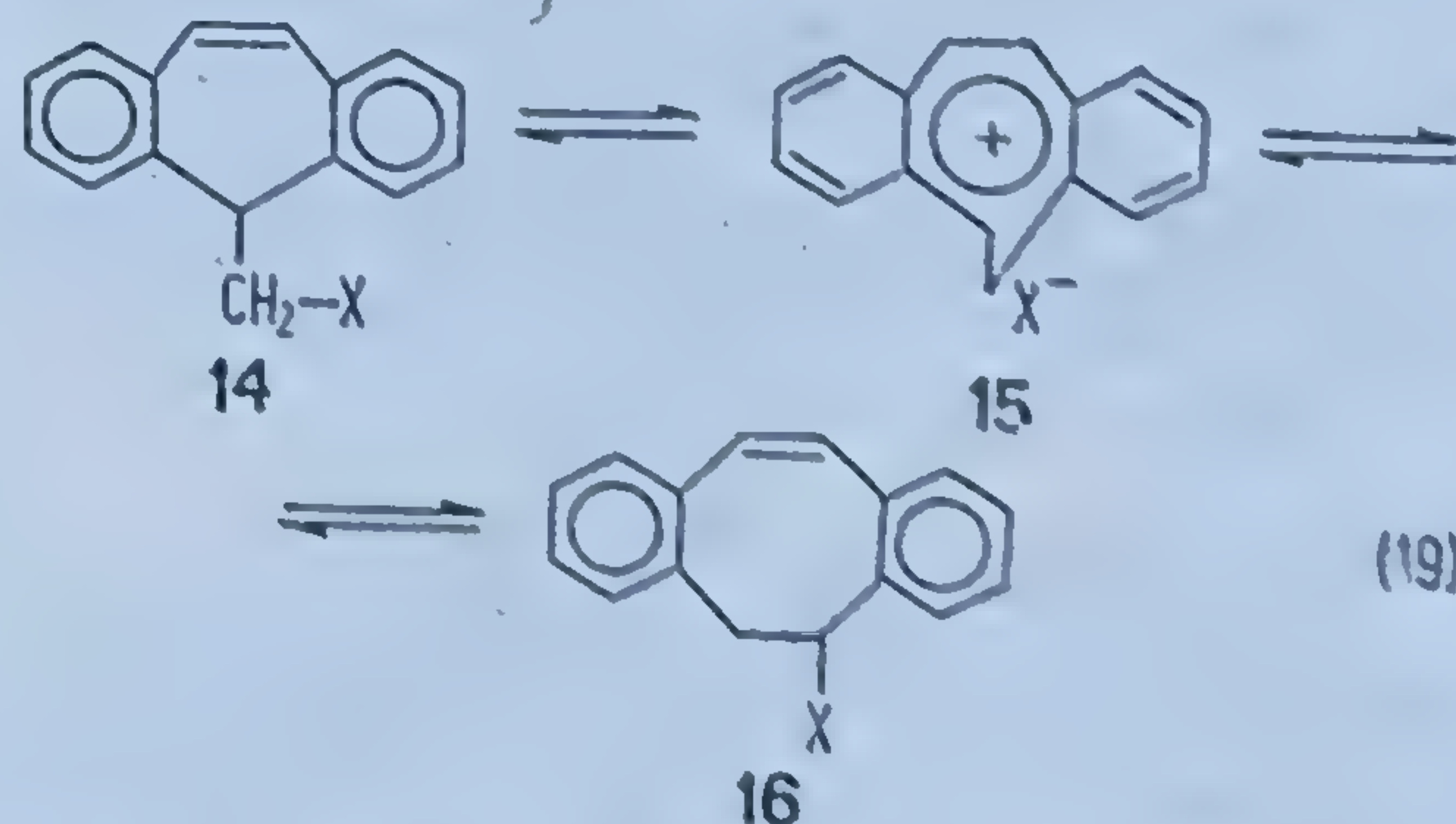
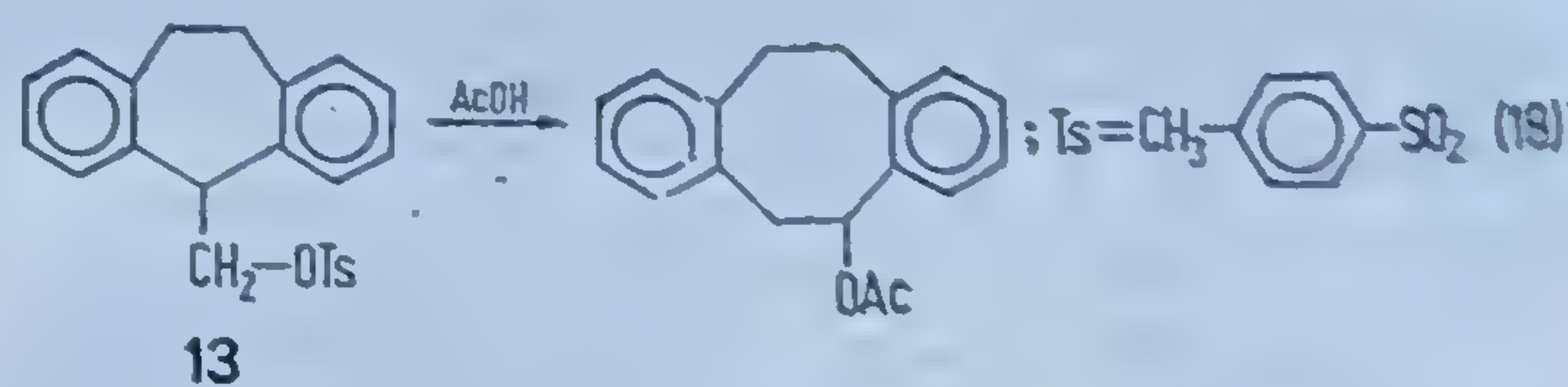
— Reacții de oxidare. Oxidarea energică a dibenzilului duce la acid benzoic, iar a 1,1-d. la benzofenonă. În oxidarea cu clorură de cromil (Ghențulescu, Necșolu și Nenișescu, 1969), din cele două hidrocarburi izomere se formează același produs de oxidare (benzoină, benzil, difenilacetaldehidă, benzofenonă și deoxibenzoină), ceea ce indică echilibrarea intermediarilor cationici implicați în proces.

Derivați ai d.

— Specii cationice. De la d. derivă trei cationi de difeniletan (7-9) și un ion de fenoniu 10, care pot rezulta prin ionizarea compuşilor covalenți 11 și 12:

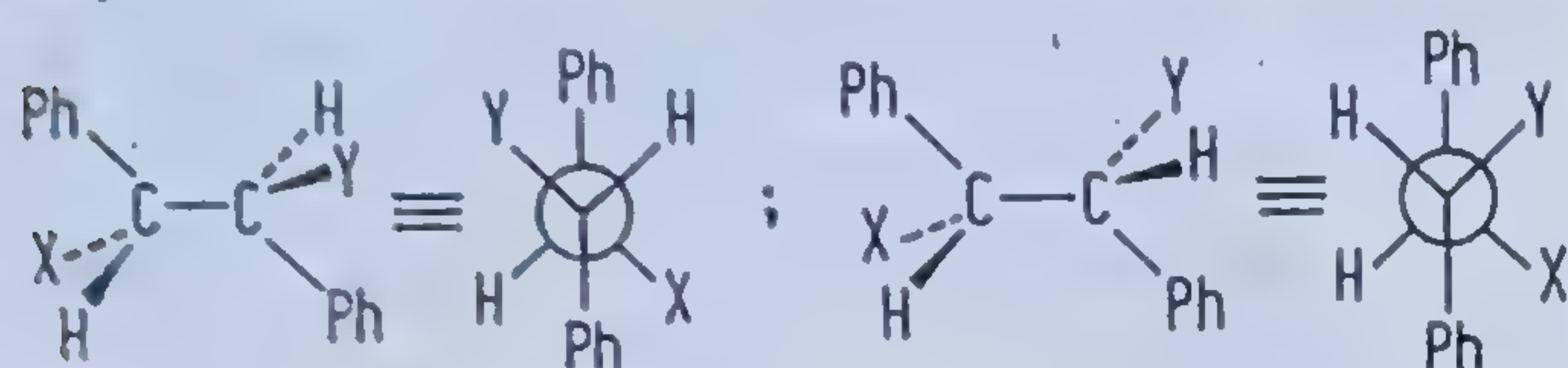


Cationul terțiar 7 este cel mai stabil (de tip benzhidrilic), iar cationul primar 9 cel mai puțin stabil. Ionul de fenoniu (v. Fenoniu, ioni de ~) 10 este mult mai stabil decât ionul 9, dar mai puțin stabil decât ionul benzilic 8. Din această cauză, ionizarea lui 11 și a derivaților acestuia (X = halogen, arensulfonat, ArSO_3O etc.) decurge prin 10, ionul de fenoniu trecând în derivații de ion benzilic 8. Derivații 1,2-d. 12 ionizează direct la ionul benzilic 8. Din această cauză în solvoliza compuşilor 11 și 12 (X = halogen, arensulfonat) se formează numai derivați ai 1,2-d. 12 (X = S, un rest al solventului SH), fără a se observa trecerea din sistemul 12 în sistemul 11 (Winstein și Kosower, 1959, Brookhart și Winstein, 1966). Același mers al solvolizei este observat și pentru 1,1-diariletene, în care nucleele aromatice formează un ciclu, de exemplu, tosilatul 13 (Ciorănescu, Nenișescu și colab., 1964). O excepție o formează tosilatul nesaturat 14, corespunzător lui 13, la care echilibrarea celor două sisteme de d. este posibilă (Ciorănescu, Nenișescu și colab., 1964-1972):



Diferența între reacțiile (18) și (19) se explică prin aceea că tosilatul 13 solvolyzează prin intermediari de același tip cu intermediarii implicați în solvolizele compuşilor cu structură 11, în timp ce 14 și 16 admit ca intermediar un ion de dibenzohomotropiliu 15 (v. Homotropiliu, ioni de ~), mai stabil decât ionii benzilici. Acest cation a putut fi obser-

— *Stereochimia derivaților de dibenzil*. Derivații de dibenzil substituiți în pozițiile α și α' formează două perechi de diastereoizomeri, 17 ($X \neq Y$, *cirto*, $X = Y$, *mezo*) și 18 ($X \neq Y$, *treo*, $X = Y$, racemic, $(\pm)$, scindabil în enantio-meri):

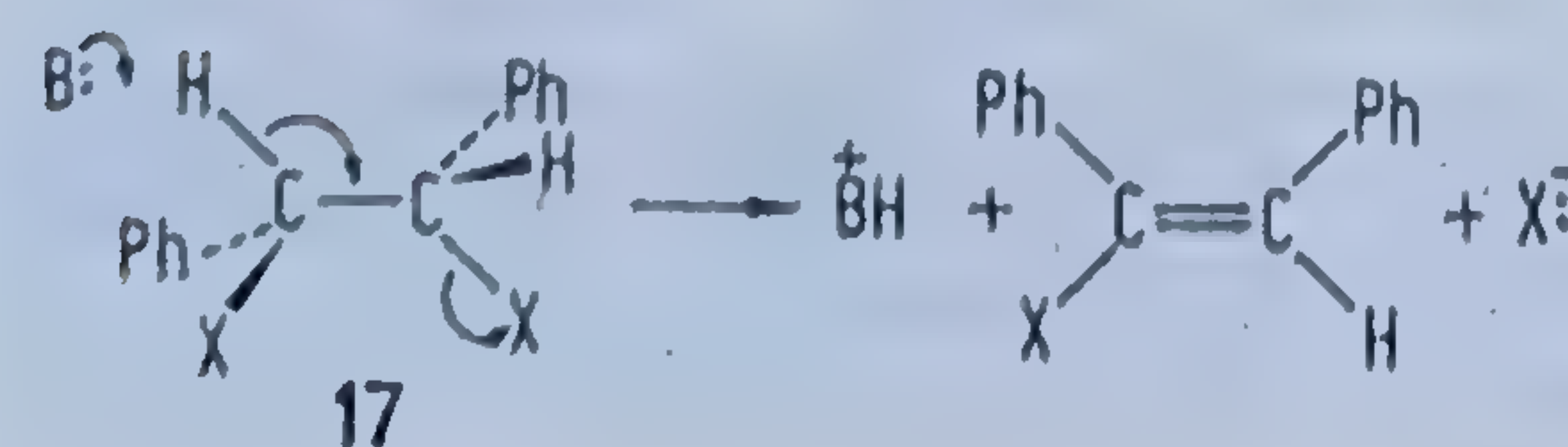
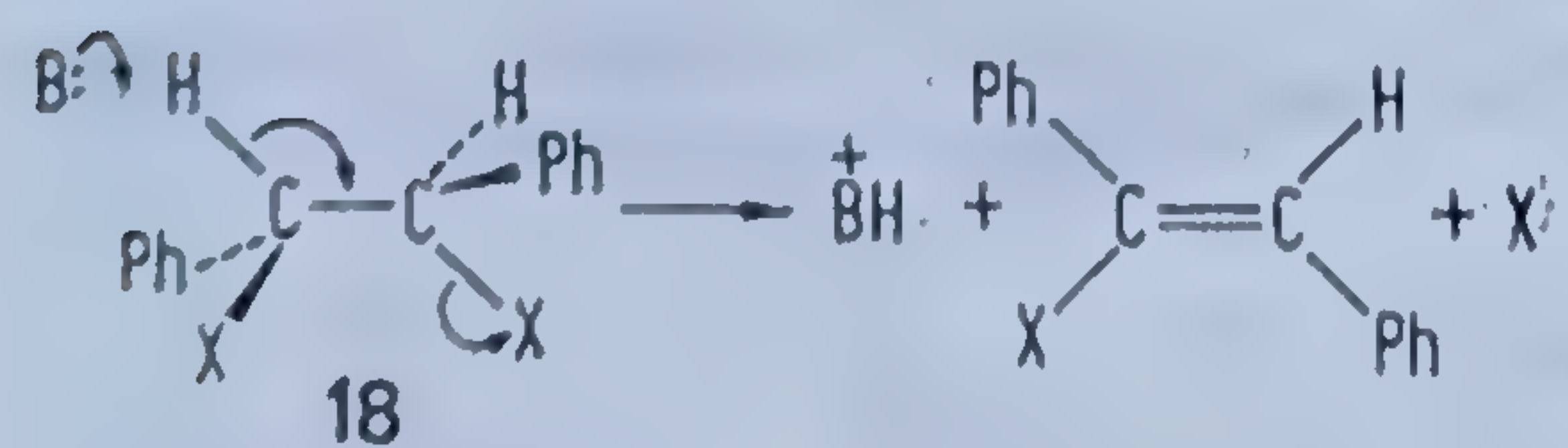
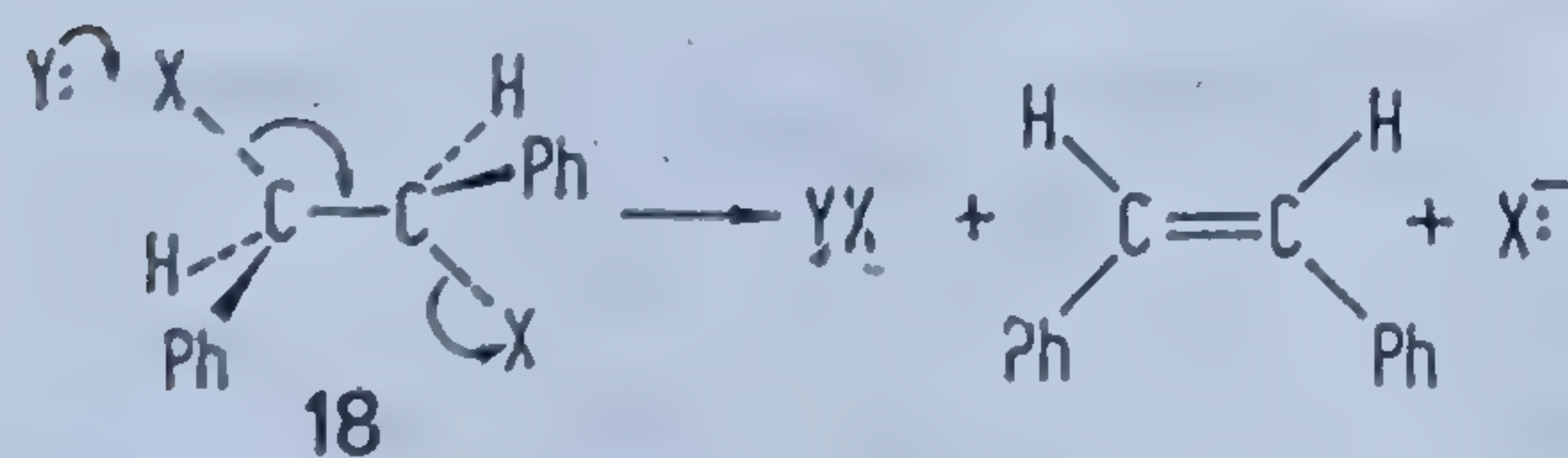
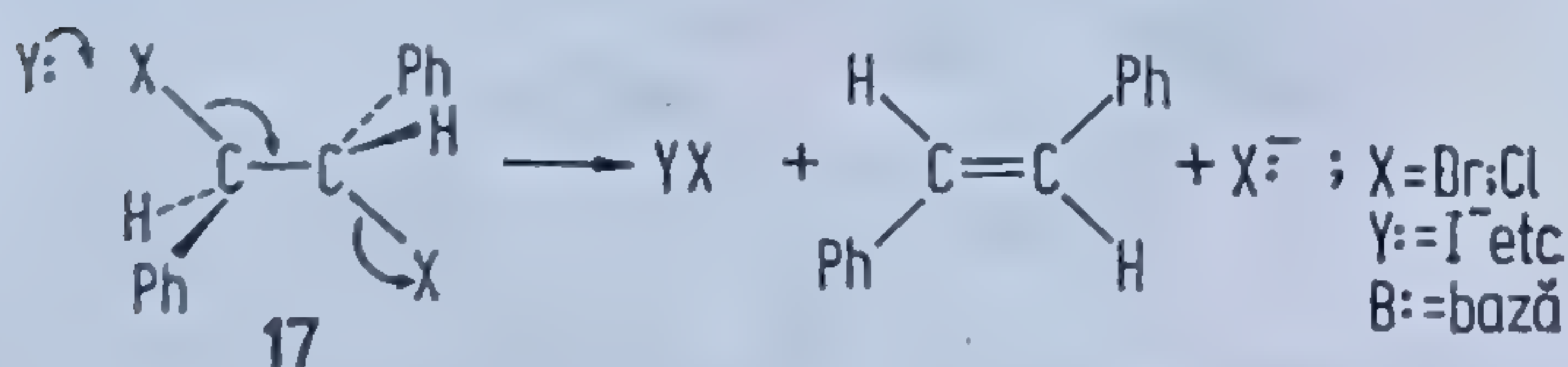


17 (Unul din enantiomeri) **18** (Unul din enantiomeri)

X = Y in 17 sau 18 | p.t. pentru mezo | p.t. pentru $(\pm)$

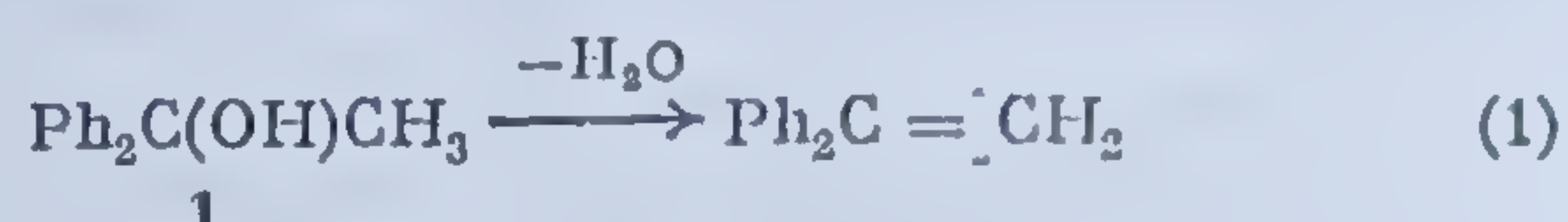
Cl	192°C	93...94°C
Br	244°C	110°C
NO ₂	235...236°C	150...152°C

În același timp, modificarea *mezo* este mai stabilă decât forma racemică, formându-se uneori exclusiv (reacții de clorurare, bromurare) în procese radicalice. Formele racemice trec în forme *mezo*, uneori la simplă încălzire, fie sub influența catalizatorilor ionici sau a reactanților radicalici. Astfel, ($\pm$)-1,2-dibrom-1,2-difeniletanul, fie cu acid bromhidric în soluție, fie cu urme de brom fotochimic se transformă în *mezo*-1,2-dibrom-1,2-difeniletan. Reacțiile de eliminare de tip E2 (v. *Eliminare, reacții de ~*) decurg stereospecific, eliminarea de halogen din 1,2-difenil-1,2-dihalogenoetan dând *trans*-stilben, din formele *mezo*, și *cis*-stilben din modificările racemice. În eliminarea de hidracid rezultă *trans*-halogenostilben din ($\pm$) și *cis*-halogenostilben din *mezo*:



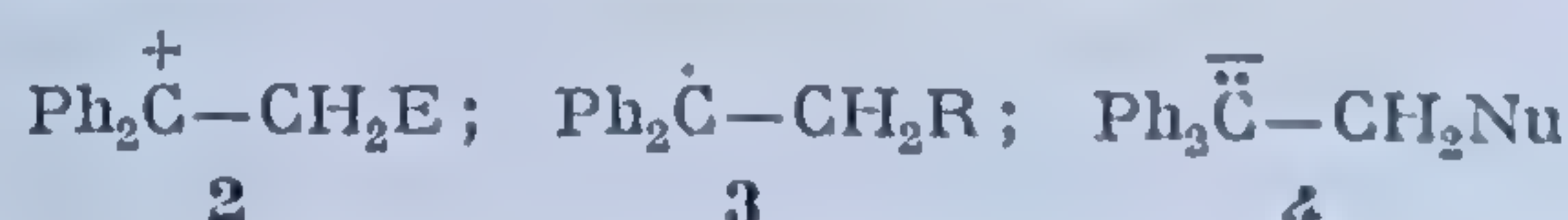
— Alți derivați de d. De la 1,1-d. derivă DDT-ul (v. *Diclorodifeniltricloroetan*).

Metode de obținere. Metodele practice de sinteză a 1,1-d. au la bază deshidratarea difenilmetilcarbinolului 1 :


$$\text{Ph}-\text{CO}-\text{CH}_3 + \text{PhMgX}] \quad (2)$$

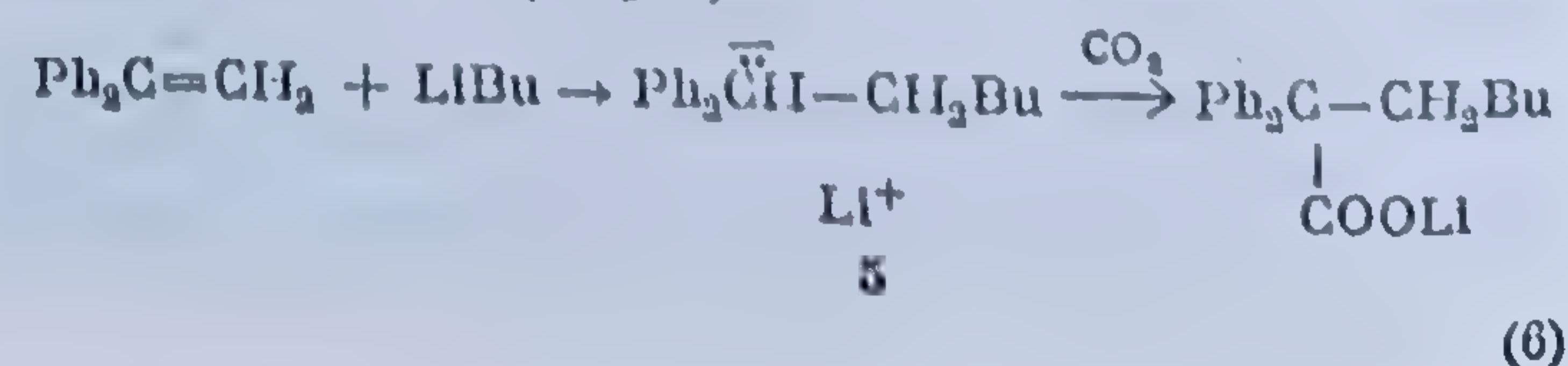
$$\text{Ph}_2\text{CH}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ph}_2\underset{\text{X}}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{-\text{HX}} \text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2 \quad (5)$$

Proprietăți chimice. Reactivitatea generală a alchenei este determinată de faptul că toți intermediarii reactivi derivând din aceasta, și anume carbocationul **2**, radicalul **3** și carbanionul **4**, sînt specii stabile:

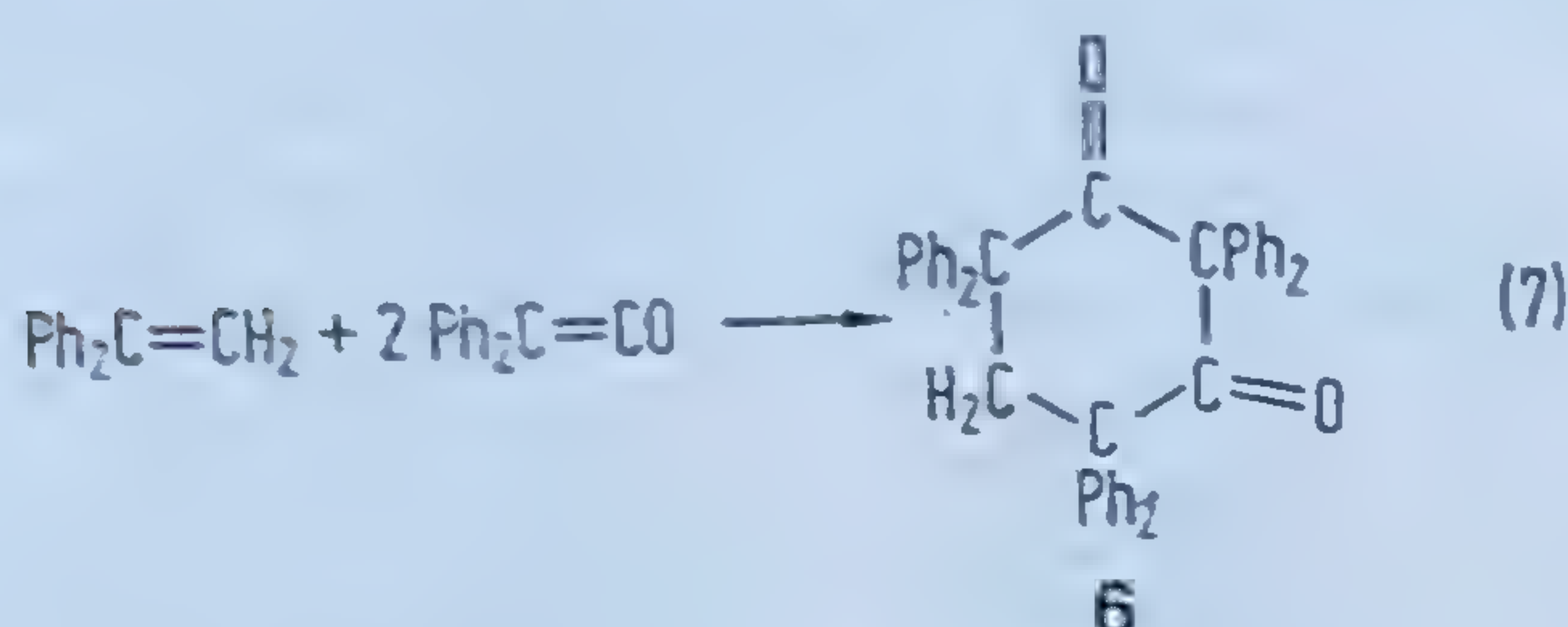


— *Reacții cu reactivi electrofili.* Adățiile de halogen și de hidracid dau intermediari 2 ($E = X, H$), care trec în produși de adăție cu schelet de 1,1-difeniletan. În prezență de acid sulfuric, intermediarul 2 ($X=H$), format prin protonarea alchenei, poate genera un dimer, 1,1,3,3-tetrafenilbutena (Lebedev). O transpoziție reversibilă a scheletului hidrocarbonat are loc în oxidarea cu clorură de cromil (Ghenciulescu, Necșoiu, Nenitescu). Din stilbeni și 1,1-d. se obțin aceiași produși de oxidare, flo cu schelet de 1,1-difeniletan (difenil-acetaldehida), flo cu schelet de 1,2-difeniletan (benzoină, benzil, deoxibenzoină), alături de produși de rupere ai acestora (benzofenonă, respectiv benzaldehidă).

— **Reacții cu reactanți nucleofili.** 1,1-D. reacționează cu compuși organo-metalici formînd carbanioni 4, ce pot fi captați cu dioxid de carbon. Astfel, cu *n*-butyllitium formează carbanionul 5, din care se obține sarea de litiu a acidului 1,1-difenilhexan-1-carboxilic (Ziegler):

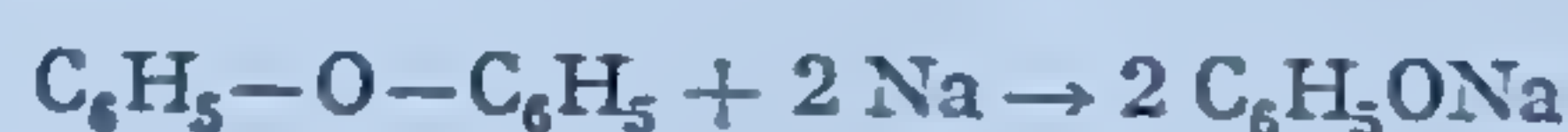


Tendința de a forma intermediari de tip benzhidrilic 2-4 este alt de mare, încât chiar în reacții de cicloadiție, care pot decurge concertat, 1,1-d. preferă o reacție în trepte. Astfel, cu difenilcetenă formează (greu) 1,1,3,3,5,5-hexafenilciclohexan-2,4-diona 6 (Staudinger):



Formarea compusului 6 trebuie să decurgă printr-un dipol 1,4 rezultat dintr-o moleculă de 1,1-d. și o moleculă de cetenă, tendința difenilcetenii de a forma astfel de intermediari fiind cunoscută.

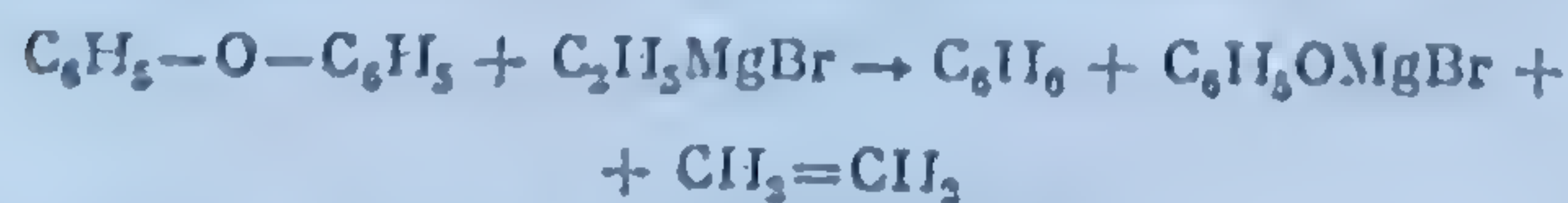
DIFENILETER, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$, masa mol. 170,20, cristale incolore, p.t. 28°C , p.f. 259°C , d_{20}^{20} 1,0728, eter aromatic ce se formează ca produs secundar la hidroliza alcalină a clorobenzenului, putând ajunge până la 20% în fenolul brut. Reintrodus în proces, în condiții drastice, se hidrolizează la fenol. Se obține d. cu randamente de peste 60% prin trecerea vaporilor de fenol peste un catalizator de oxid de toriu. Proprietatea cea mai importantă a d. este marea sa stabilitate termică și chimică, neputând fi hidrolizat nici de baze și nici de acizi, chiar la temperatura de fierbere. Datorită stabilității sale și a punctului de congelare scăzut, d. este folosit pe scară largă ca agent transportor de căldură în amestecuri eutectice fie cu difenil, sub denumirile *difil* (Farbenfabrik, Bayer), *dowtherm A* (Dow Chem.), fie cu naftalină, sub denumirea *dowtherm B* (Dow Chem.). Se poate folosi eutecticul d.-difenil (conținând 73,5% d.) până la cca 400°C la o presiune de 9,5 atm (v. și *Bifenil*). În cantități mici d. este folosit ca odorant ieftin pentru săpunuri. Inerția chimică mare face ca d. să participe la puține reacții, acestea fiind investigate, în special, în vederea obținerii unor produși mai valoroși. Metoda de rupere cea mai eficace constă în tratarea d. cu sodiu metallic în amoniac lichid sau în piridină, când rezultă fenol cu un randament de peste 90%:



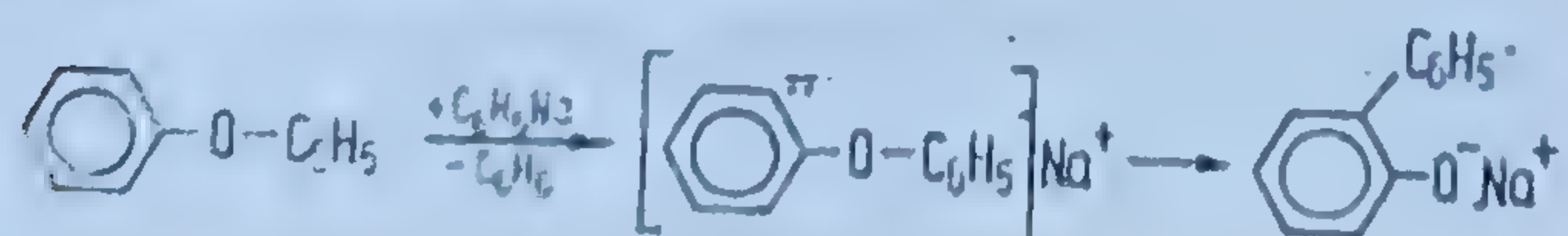
Hidrogenarea pe catalizator de Ni depus pe SiO_2 conduce la dicitlohexileter, în timp ce prin hidrogenarea la 175°C cu catalizator Ni Raney, dicitlohexileterul suferă hidrogenoliză la ciclohexan și ciclohexanol. Încălzirea d. cu hidrogen la 500°C (în absența catalizatorilor) conduce la benzen și fenol:



La tratarea cu bromură de etilmagneziu, printr-un mecanism radicalic, d. este rupt la temperatura camerei:



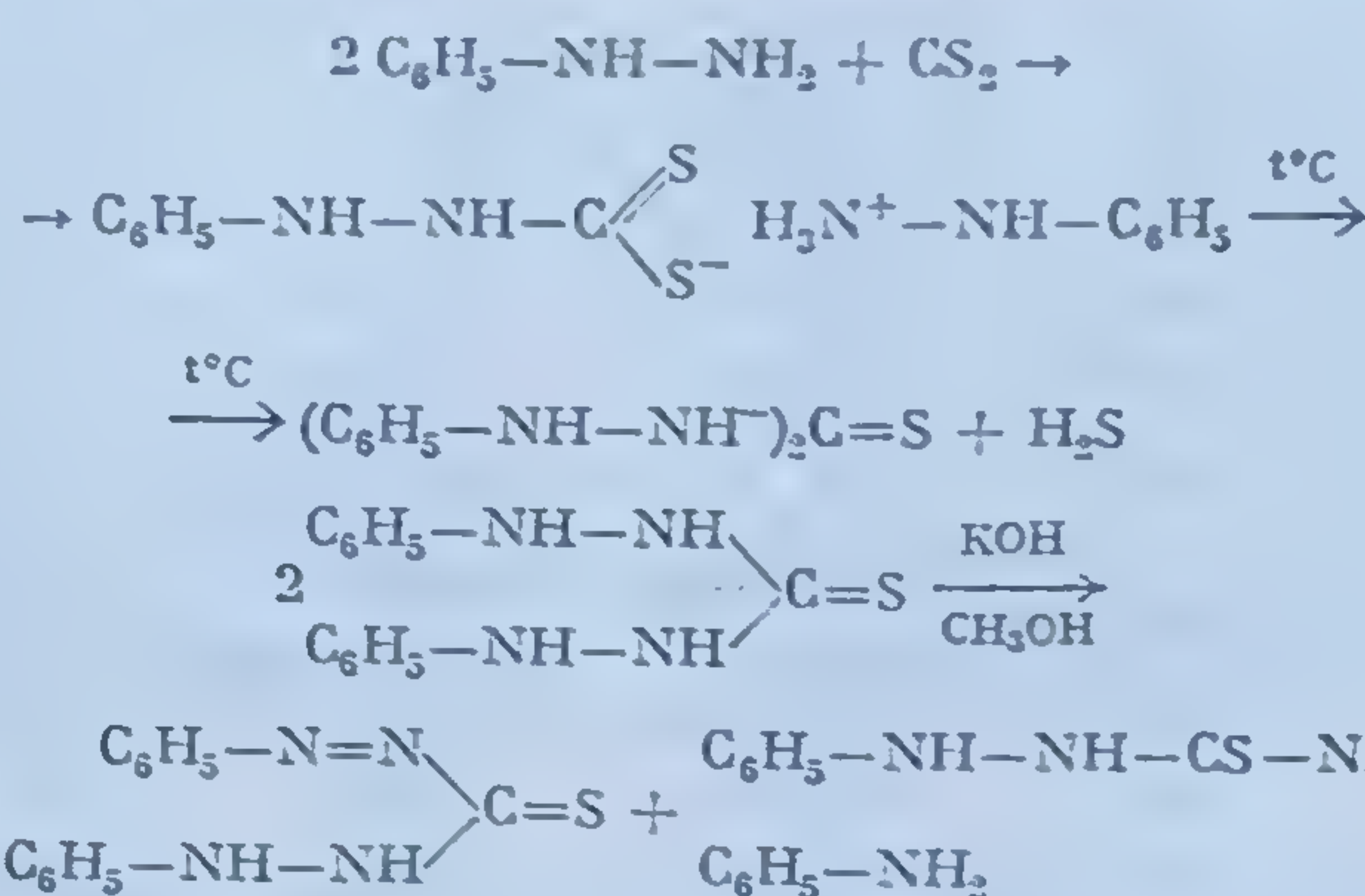
Metalarea d. decurge în poziția 2 și este urmată de o transpoziție ce duce la 2-hidroxibifenil:



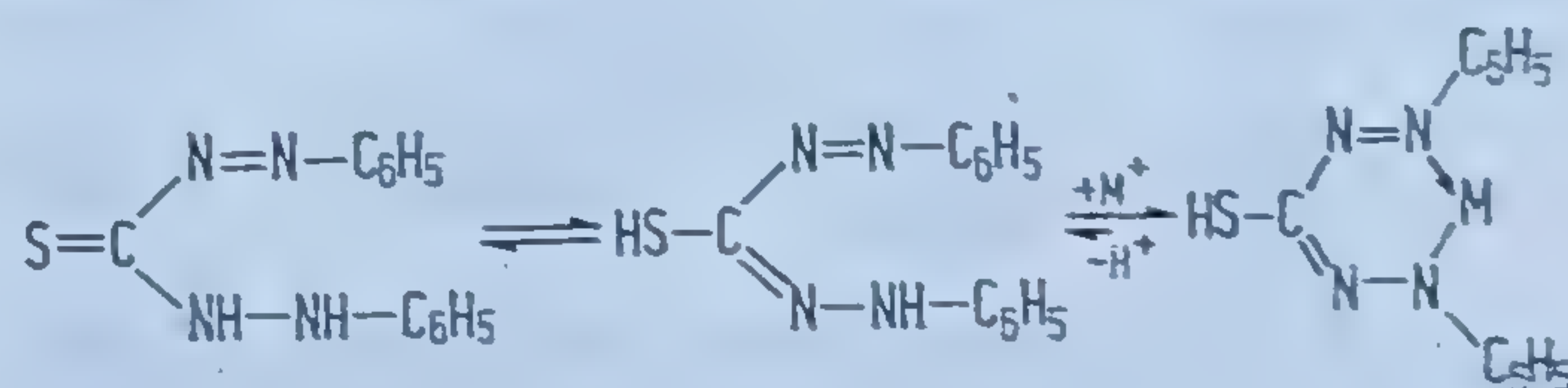
4-Hidroxibifenilul se obține prin iradierea d. cu lumină ultravioletă. Sin. *Difenilozid*

DIFENILOXID, DIFENILETER

DIFENILTIOCARBAZONĂ, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{CS}-(\text{NH})_2-\text{C}_6\text{H}_5$, masa mol. 256,32, solid brun-închis, insolubil în apă, solubil în etanol, cloroform, tetraclorură de carbon, dând soluții verzi. Se descompune la încălzire la $160 \dots 169^\circ\text{C}$. Se sintetizează prin condensarea fenilhidrazonului cu sulfură de carbon, urmată de disproporționare în mediu bazic:



D. este mult folosită în chimia analitică deoarece formează complecși chelați cu unii cationi ai metalelor, probabil în forma tautomeră de C-mercapto-N,N'-difenilformazan:

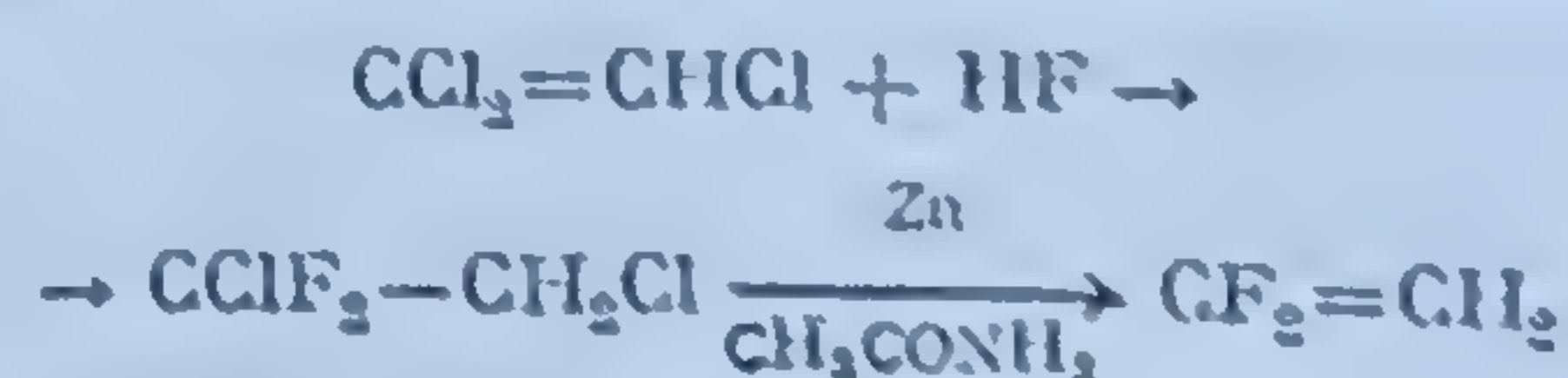


Cationii acestor metale pot fi extrași dintr-o soluție apoasă prin agitarea acesteia cu o soluție de d. în cloroform sau tetraclorură de carbon. Dozarea complexului în stratul organic se poate face colorimetric. Complecșii diferiților cationi sint prezentați în tabelul 1, p. 132. Identificarea unui cation se poate face și în prezența altor cationi care reacționează cu d., dacă se folosesc anumite condiții de extracție (v. tabelul 2, p. 132).

Sin. *Ditizonă*

DIFLUOROETENE, difluoroetilene, compuși organici cu formula moleculară $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$. Sint cunoscuți izomerii de poziție 1,1-difluoroetena (1,1-difluoroetilena, fluorura de viniliden) și 1,2-difluoroetena (1,2-difluoroetilena) care apare sub forma diastereoizomerilor Z, E (*cis*, *trans*).

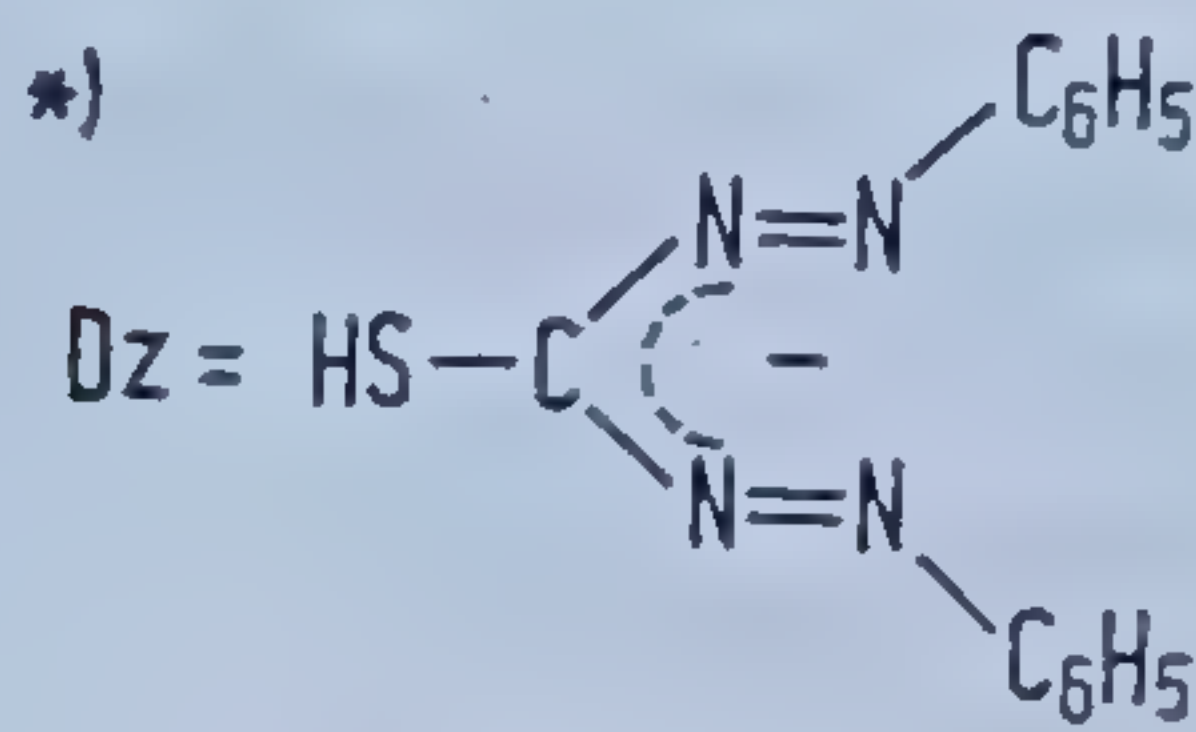
1,1-Difluoroetena, $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, substanță gazoasă, incoloră, p.f. -81°C , se obține pornind de la trichloroetenă prin tratare cu acid fluorhidric și apoi eliminare cu zinc în acetamidă:



În alte variante ale acestei metode eliminarea clorului din 1,1-difluoro-1,2-dicloroetan este efectuată cu randamente bune cu fier sau cu nichel. Se mai poate prepara din 1,1-difluoro-2-bromoetan prin eliminarea de hidracid cu amid sodiu (randament 61%) sau din 1,1,1-trifluoro-2-iodoetan la tratare cu magneziu în eter. Polimerizarea 1,1-d. poate fi realizată în emulsie sau la presiune ridicată, folosind peroxizi ca promotori. Copolimeru său cu hexafluoropropenă (denumire comercială, Niton A) este un elastomer deosebit de stabil; poate fi încălzit fără descompunere, timp îndelun-

Tabelul 1

Cation	Complex *)	Solvent	pH-ul soluției	Culoare	λ_{max} nm	$\times 10^3$
Ag ⁺	AgHDz	CCl ₄	H ₂ SO ₄ 0,5N	galben	462	30,5
Au ³⁺	Au(HDz) ₃	CCl ₄ , CHCl ₃	acid	galben	450	
					490	80
Bi ³⁺	Bi(HDz) ₃	CCl ₄	6	portocaliu	275	
	Bi ₂ Dz ₃	CCl ₄ , CHCl ₃	bazic	roșu-portocaliu	505	
Cd ²⁺	Cd(HDz) ₃	CCl ₄	4-12	roșu	520	88
Co ²⁺	Co(HDz) ₂	CCl ₄	6-8	roșu-violet	542	59,2
Cu ⁺	CuHDz	CCl ₄	acid	maron		
	Cu ₂ Dz	CHCl ₃	bazic	roșu-brun		
Cu ²⁺	Cu(HDz) ₂	CCl ₄	HCl 0,1N	roșu-violet	545	45
	CuDz	CCl ₄	6	galben-brun	445	22,7
Fe ²⁺	Fe(HDz) ₂	CCl ₄ , CHCl ₃	7-9	roșu	520	
Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ (HDz) ₂	CCl ₄ , CHCl ₃	acid	portocaliu		
	Hg ₂ Dz	CCl ₄ , CHCl ₃	bazic	purpuriu	485	
Hg ²⁺	Hg(HDz) ₂	CHCl ₃	5-6	galben-portocaliu	425	70
	HgDz	CCl ₄ , CHCl ₃	bazic	roșu	492	
In ³⁺	In(HDz) ₃	CHCl ₃	8,3-9,6		520	119
Mn ²⁺	Mn(HDz) ₂	CHCl ₃	10	violet-brun	480	
Ni ²⁺	Ni(HDz) ₂	CHCl ₃	NH ₃ 0,3N	maron-violet	665	27
Pb ²⁺	Pb(HDz) ₂	CCl ₄	8,5-11	roșu-carmin	520	68,8
Pd ²⁺	Pd(HDz) ₂	CCl ₄	H ₂ SO ₄ 0,5N	verde	450	
					620	34,4
Pt ²⁺	Pt(HDz) ₂	CCl ₄	HCl 1,5-3N	galben-brun	490	
					710	
Sn ²⁺	Sn(HDz) ₂	CCl ₄ , CHCl ₃	4	roșu	520	
Ti ⁴⁺	TiHDz	CHCl ₃	NaOH 0,8N	roșu-portocaliu	505	33
Zn ²⁺	Zn(HDz) ₂	CCl ₄	8,3	purpuriu	535	94

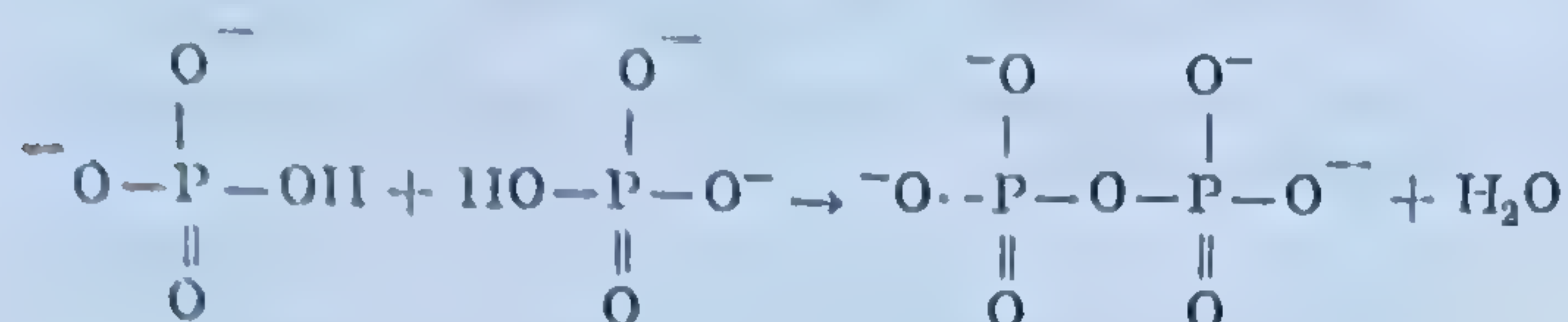


Tabelul 2

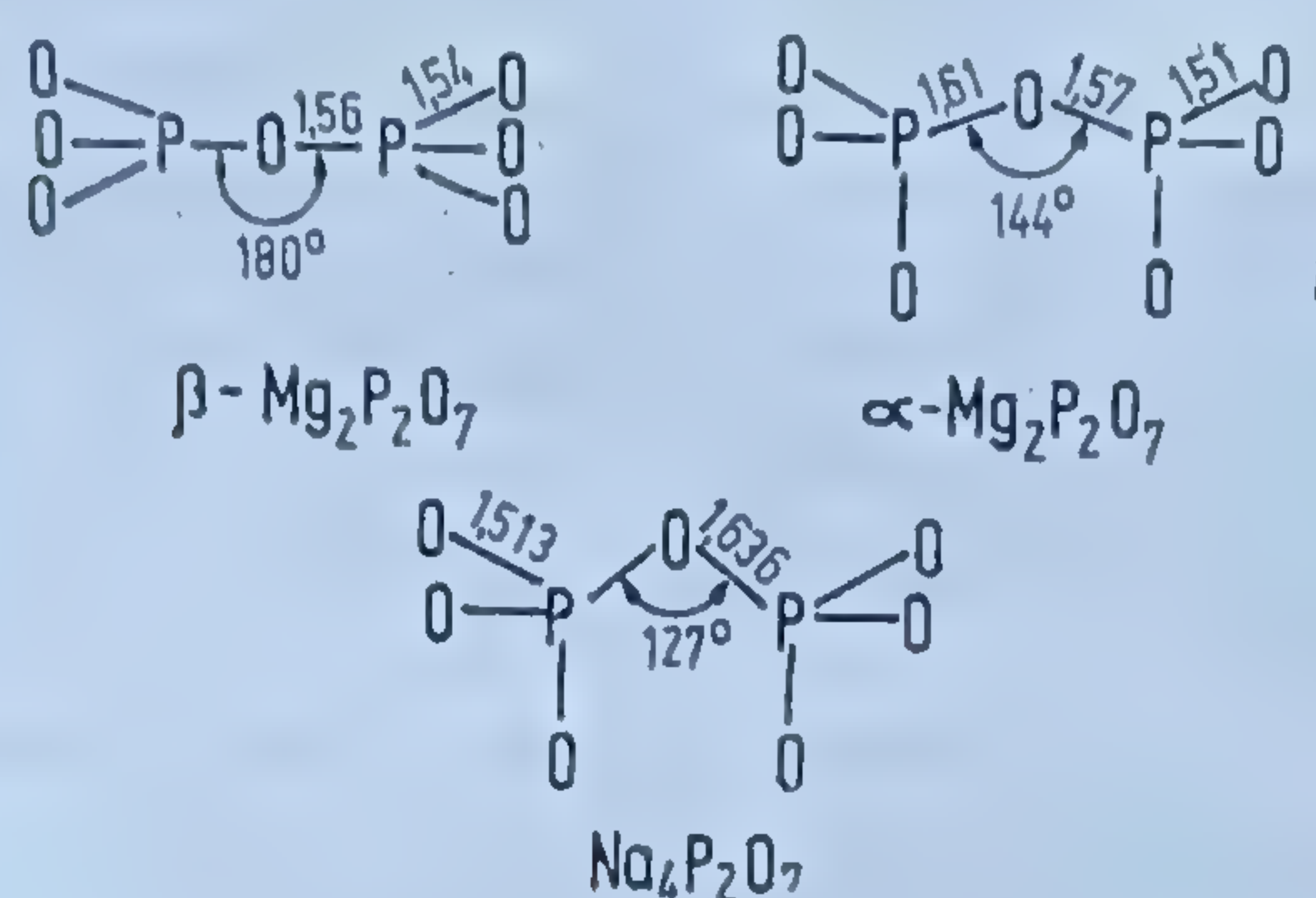
Condiții de extracție	Cationi care se extrag
Soluție alcalină conținând ioni CN ⁻	Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Ti ⁴⁺ , Bi ³⁺
Soluție slab acidă conținând ioni CN ⁻	Pd ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺
Soluție acidă diluată conținând ioni SCN ⁻	Hg ²⁺ , Au ³⁺ , Cu ²⁺
Soluție acidă diluată conținând ioni SCN ⁻ și CN ⁻	Hg ²⁺ , Cu ²⁺
Soluție acidă diluată conținând ioni Br ⁻ sau I ⁻	Pb ²⁺ , Au ³⁺ , Cu ²⁺
Soluție acidă diluată conținând EDTA	Hg ²⁺ , Ag ⁺
Soluție slab acidă (pH ≈ 5) conținând ioni S ₂ O ₃ ²⁻ (solventul este CCl ₄)	Pd ²⁺ , Sn ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺
Soluție slab acidă (pH ≈ 4-5) conținând ioni S ₂ O ₃ ²⁻ și CN ⁻	Zn ²⁺ , Sn ²⁺

gat, la 200°C, și este rezistent la acțiunea acizilor și bazelor concentrate, precum și a solvenților alifatici sau aromatici. 1,2-Difluoroetena $\text{CHF}=\text{CHF}$, izomerul Z (*cis*) p.f. -26°C; izomerul E (*trans*), p.f. -59°C, poate fi păstrat în condiții obișnuite, fără izomerizare. Se obțin prin eliminare de halogen din 1-bromo-1,2,2-trifluoroetan; produsul de reacție este un amestec care conține 80% izomer *cis* și 20% izomer *trans*, care pot fi separați prin distilare fracționată.

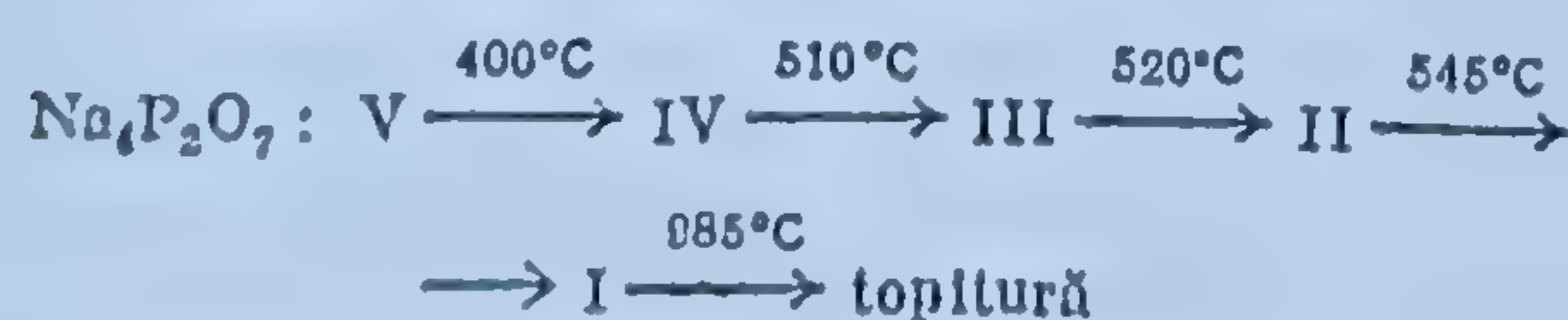
DIFOSFAȚI, săruri ale acizilor difosforici, conținând anionul $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, format prin condensarea a doi anioni ortofosfat.



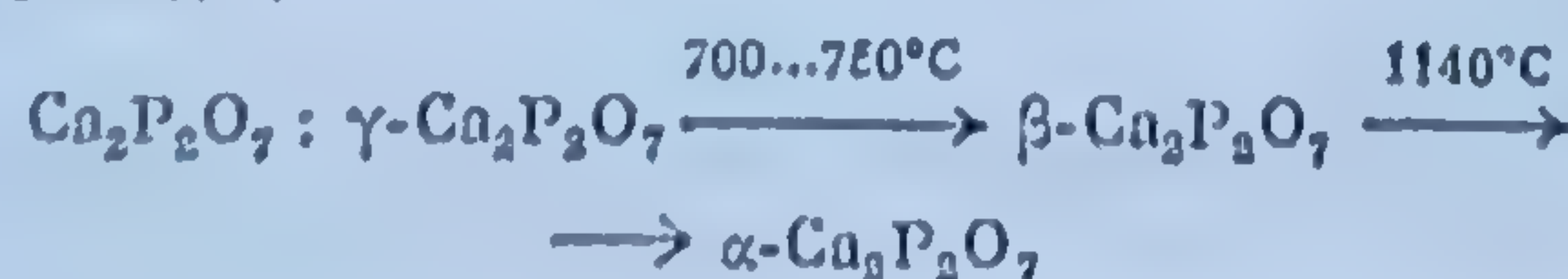
O particularitate a anionului $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ constă în existența a două conformații: una liniară, cu unghi $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ de 180°, și una unghiulară, cu unghi $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ variind în limite largi, dar cu valori de obicei sub 150° (conformația cea mai frecventă). Distanțele interatomice $\text{P}-\text{O}$ sînt inegale: legăturile $\text{P}-\text{O}$ din punte sînt mai lungi decît legăturile $\text{P}-\text{O}$ terminale.



D. de sodiu, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, se poate obține prin încălzirea Na_3HPO_4 cu îndepărtarea apei din sistem. Metode similare se folosesc pentru prepararea majorității d. metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, aluminului, beriliului, fierului și nichelului. D. mai greu solubili se pot obține prin încălzirea ortofosfaților dubli ai acestor metale cu ionul de amoniu, sau prin precipitare din d. de sodiu cu săruri de Ag^+ , Cu^{2+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , Fe^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} . Sarea de amoniu se obține barbotînd amoniac în acid difosforic la temperaturi sub 10°C și precipitînd cu alcool la 0°C și pH 6,5, cînd cristalizează hidratul $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Majoritatea d. sînt stabili la încălzire în stare anhidră pînă la temperatura de topire; în acest proces pot avea loc transformări polimorfe, ca în cazul sării de sodiu:



sau de calciu:



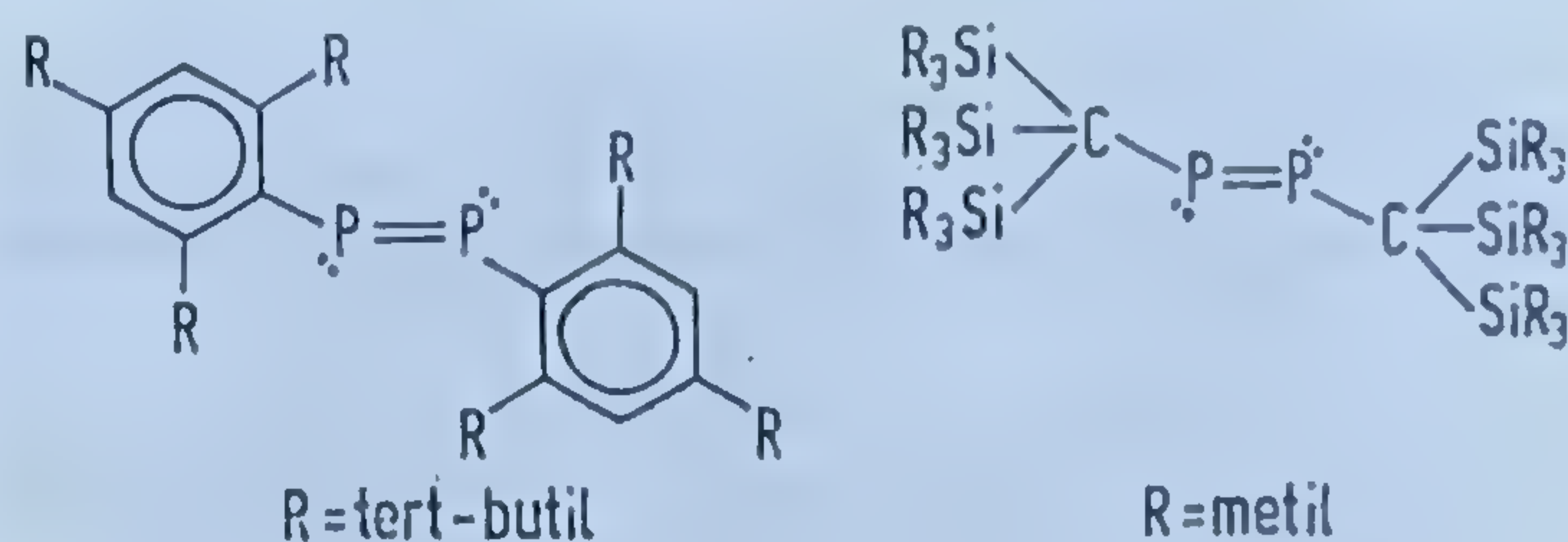
Se cunosc peste 100 d. dubli, care se pot obține prin topirea a doi d. monometalici sau prin încălzirea unui amestec de oxizi cu acid ortofosforic. Despre structura d. dubli se cunosc puține date. Este interesant de reînscut variația de culoare a unor d. dubli cu grade diferite de hidratare: $\text{NaCrP}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — albastru, $\text{NaCrP}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — verde, sau $\text{KMnP}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — violet, $\text{KMnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — roșu.

Se pot obține d. acizi cu grade diferite de neutralizare și hidratare, ca de exemplu sărurile de sodiu: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

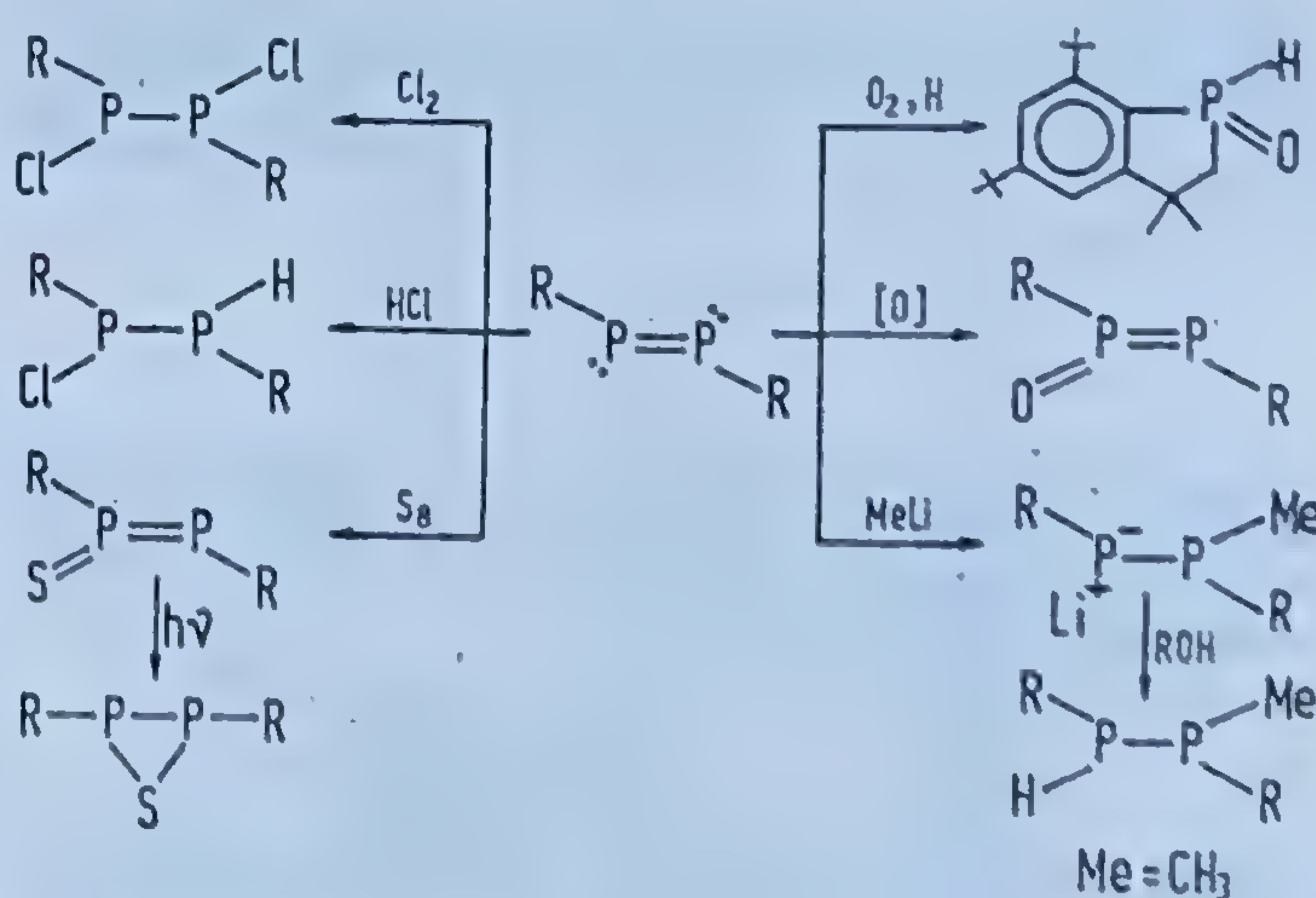
Solubilitatea d. variază în limite largi, în funcție de natura cationului și gradul de hidratare. Decahidratul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ are o solubilitate de 11,6 g la 100 ml apă, iar sarea de potasiu $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ este deosebit de solubilă: 187 g la 100 ml apă, la temperatura camerei.

Sin. *Pirofosfați*

DIFOSFENE, compuși cu legături duble fosfor-fosfor (difosfaetene), derivați ai fosforului trivalent, de formulă generală $\text{R}-\text{P}=\text{P}-\text{R}$. Deși compuși de acest tip, de exemplu „fosfobenzenu” cu formula presupusă $\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$ și derivați ai acestuia, au fost descriși în literatura de specialitate mai veche (A. Michaelis, 1977), cercetările ulterioare au stabilit că de fapt era vorba de oligomeri ciclici $(\text{RP})_n$ ($n = 4, 5, 6$) (v. *Ciclofosfine*). Primele d. autentice au fost izolate abia în 1981–1982 și conțin grupări organice R voluminoase, care protejează dubla legătură fosfor-fosfor împiedicînd polimerizarea ($\text{R} = \text{tri}(\text{terț-butil})\text{fenil}$, $\text{tris}(\text{trimetilsilil})\text{-metil}$ (Yoshifuji, 1981; Cowley, Escudé, [1982]). D. stabile au fost preparate prin dehalogenarea diclororganofosfinelor



RPCl_2 cu metale active. D. au structură *trans*, stabilită prin difracția radițiilor X. S-a constatat că legătura dublă $\text{P}=\text{P}$ este cu 8–9% mai scurtă decît legătura simplă $\text{P}-\text{P}$ în difosfinele saturate. D. sînt compuși oarte reactivi, sensibili la încălzire, oxidare; participă ușor în reacții de adiție și formează combinații coordinative cu metale în stare de oxidare joasă. Cîteva exemple:

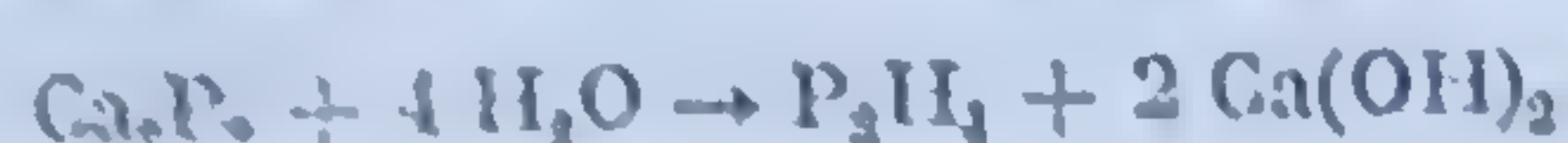


Reactivitatea ridicată a d. poate sta la baza unui mare număr de reacții și sinteze interesante.

Bibl.: Cowley, A. H., *Acc. Chem. Res.*, 17, 386 (1984).

DIFOSFINE, compuși cu formula generală $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$, derivați ai fosforului trivalent, caracterizați prin prezența unei legături directe fosfor-fosfor în moleculă. *Difosfina* nesubstit.

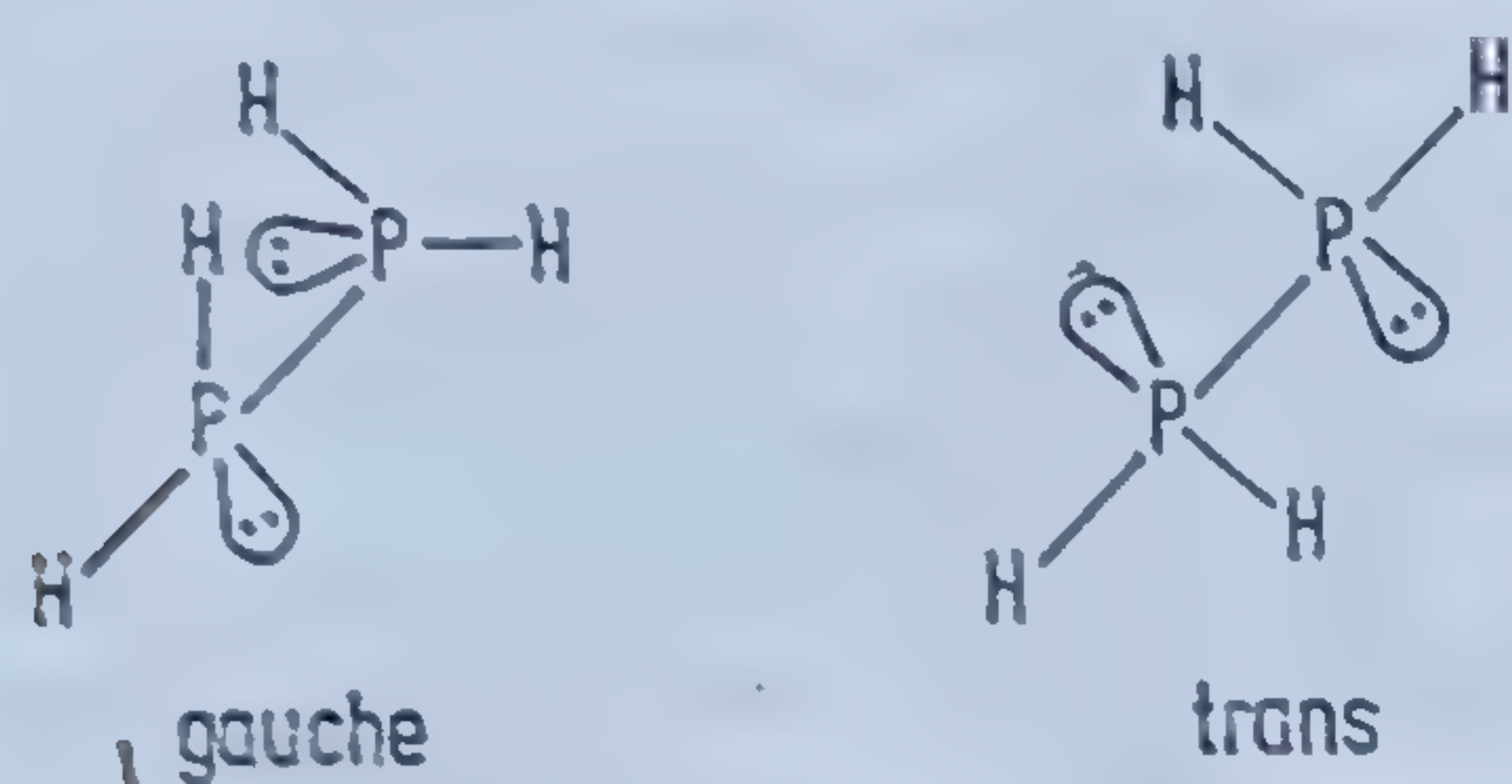
luidă, $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$, lichid volatil, p.f. + 51,7°C, p.t. -99°C, se obține prin reacția dintre fosfura de calciu și apă:



Este un compus reactiv, nestabil, relativ puțin cercetat. Sub acțiunea luminii se descompune (disproporționează) cu formare de fosfor elementar și fosfină:



Vaporii săi se autoaprind în contact cu aerul. Studiile spectroscopice (Raman și infraroșu) au stabilit că în stare lichidă și gazoasă P_2H_4 manifestă conformația *gauche*, dar în stare solidă este preferată conformația *trans*:



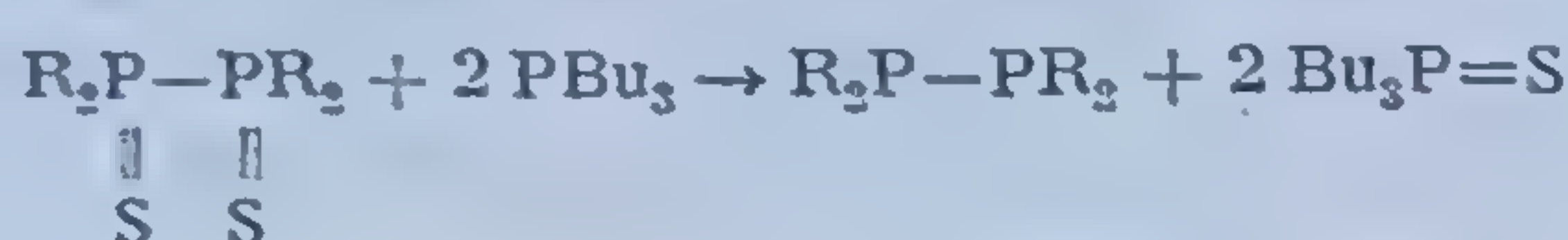
Prin difracție de electroni, în fază gazoasă, s-a stabilit lungimea legăturii P-P 2,218 Å. D. substituite cu grupări organice, $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$, (R = metil, etil, fenil etc.) se obțin mai ușor, prin dehalogenarea clordiorganofosfinelor, R_2PCl , cu metale active (magneziu, litiu, sodiu) în solvenți inerti:



prin condensarea diorganofosfinelor cu clordiorganofosfine:

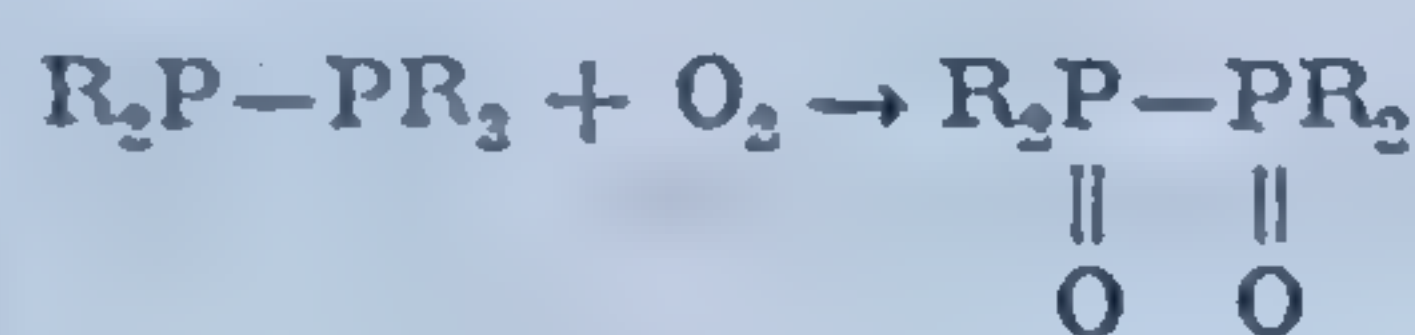


sau prin desulfurarea dialchilditiofosfinelor (metodă avantajoasă pentru că acești reactivi sînt ușor de preparat):

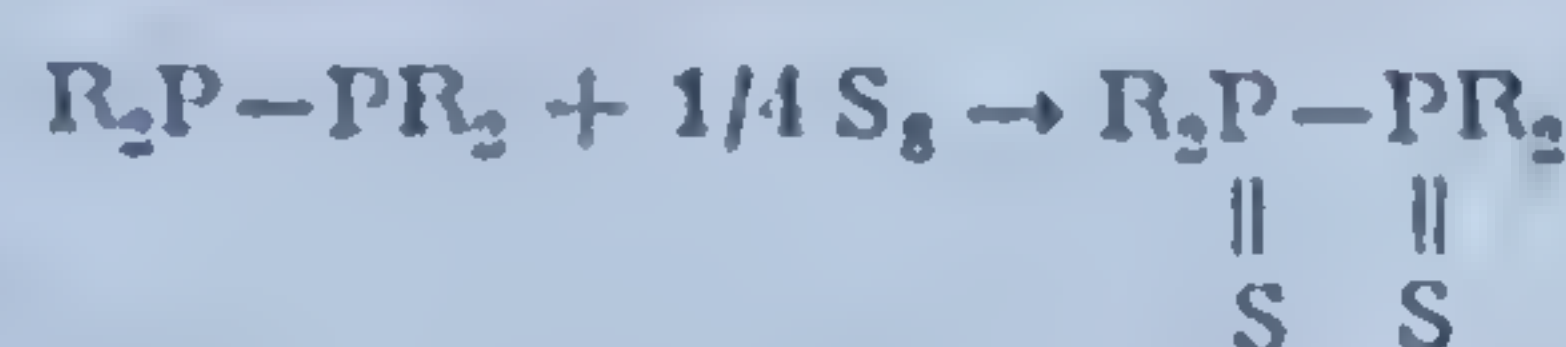


(Bu = butil)

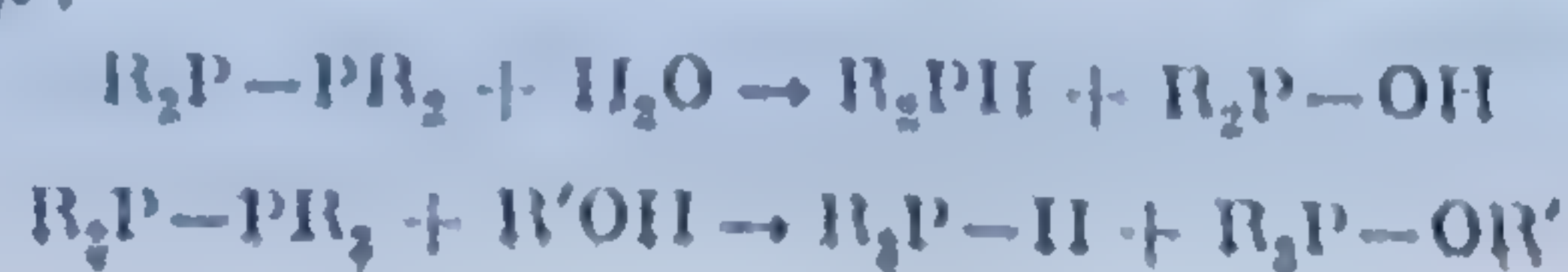
Legătura P-P este sensibilă față de oxigen, halogeni, reacționează ușor cu metale alcaline și alți reactivi care o scindează. Astfel, cu oxigenul se pot obține, în condiții controlate (oxidarea cu aer uscat în soluție benzenică), dioxizii difosfinelor:



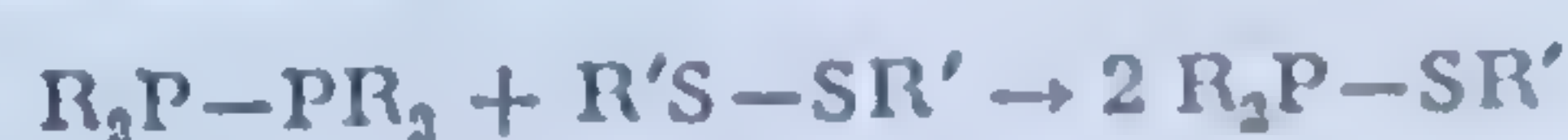
dar agenții oxidanți mai puternici, ca apa oxigenată și acidul azotic, le oxidează la acizi fosfinici, $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$. Reacția cu sulful elementar se oprește la stadiul de produs de adiție, fără scindarea legăturii P-P:



Halogenii scindează d. formînd diorgano-halogenofosfine, R_2PX , conținînd fosfor trivalent, iar în final diorganofosforani, R_2PX_3 (cu halogeni în exces). Și metalele alcaline scindează d. formînd organofosfuri, MPR_2 . Hidroliza d. decurge în prezența acizilor sau bazelor, cu formarea de fosfine primare și acizi fosforici. Cu alcoolii se obțin esteri ai acizilor fosfinoși:



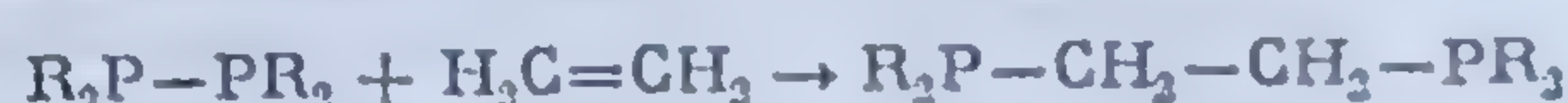
Disulfurile organice scindează, de asemenea, legătura P-P, cu formarea esterilor tiosfosfinoși:



dar iodurile de alchil formează derivați de fosfoniu, cu păstrarea legăturii P-P:



D. se adîionează la legăturile multiple carbon-carbon:



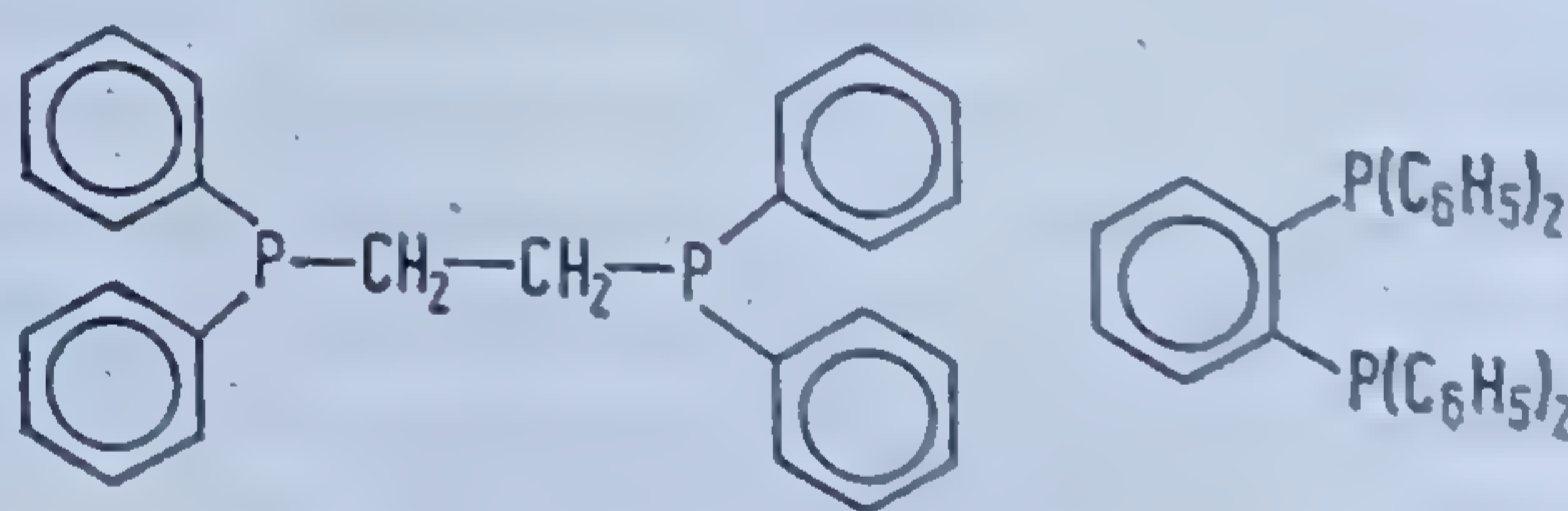
În tabelul 1 sînt redată proprietățile fizice ale principalelor d. organosubstituite.

Tabelul 1

Proprietăți fizice ale difosfinelor $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$

R	p.t. °C	p.f. °C/mmHg	n_D^{20}	d_4^{20}
CH_3	-5...-1	38... 40/16	1,5252	0,9024
CF_3	—	84	—	—
C_2H_5	—	55... 60/0,5	1,5180	0,8951
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	—	112... 113/5	1,492	0,8797
$iso\text{-C}_3\text{H}_7$	—	110/10	—	—
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	—	185/18	1,504	0,8869
$ciclo\text{-C}_6\text{H}_{11}$	173	—	—	—
C_6H_5	124... 26	—	—	—
C_6F_5	159...163	—	—	—
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	48	50/0,01	—	—

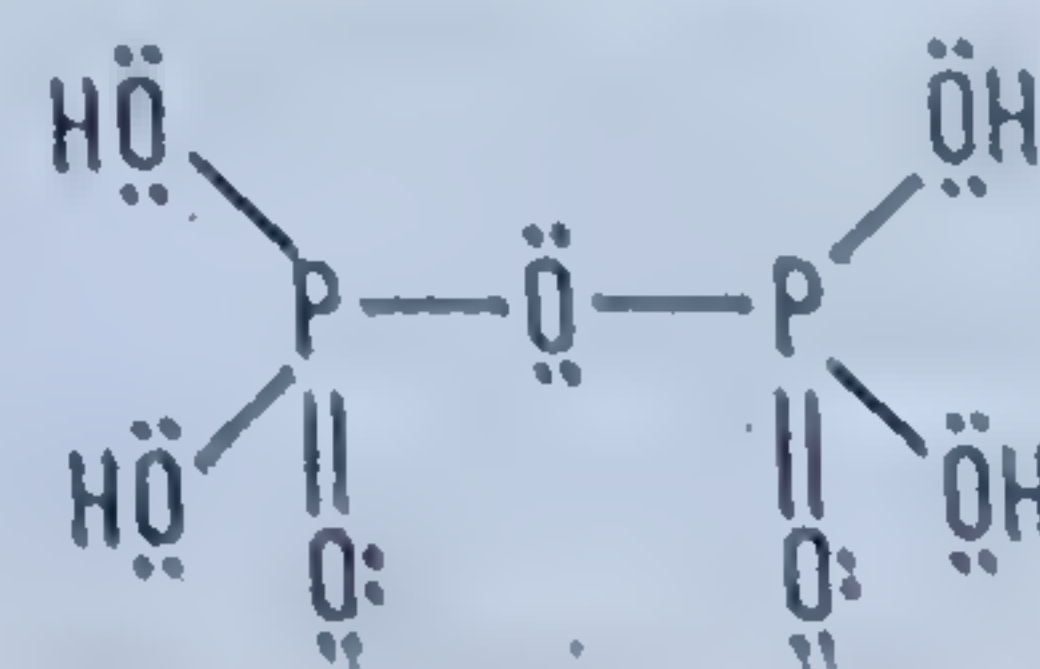
Sub denumirea generică de d. sînt menționate în literatura de specialitate și combinații care conțin doi atomi de fosfor trivalent, fără legături directe fosfor-fosfor, în care atomii de fosfor sînt despărțiți printr-o grupare organică. Asemenea compuși, ca de exemplu, tetrafenildifosfinoetanul (DIPHOS) și *orto-bis*(difenilfosfino)benzenul:



sînt mult folosite ca liganzi în chimia coordinativă, mai ales datorită capacității lor de a stabili stări de oxidare joase.

Bibl.: Kosolapoff, G. M., Maier, L., *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1972, vol. 1, cap. 2.

DIFOSFORIC ACID ~, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, al doilea termen al unei serii de acizi polifosforici liniari, cu formula generală $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, și structura biometrică:



Există în două forme cristaline anhidre, cu p.t. 54,3°C și 70,5°C. Ionul difosforic $P_2O_7^{4-}$ este constituit din două tetraedre PO_4 unite printr-un colț, respectiv printr-un atom de oxigen (fig. 1). Stabil în soluție, poate fi izolat în stare pură, sub formă de masă sticloasă, incoloră; foarte deliquescent

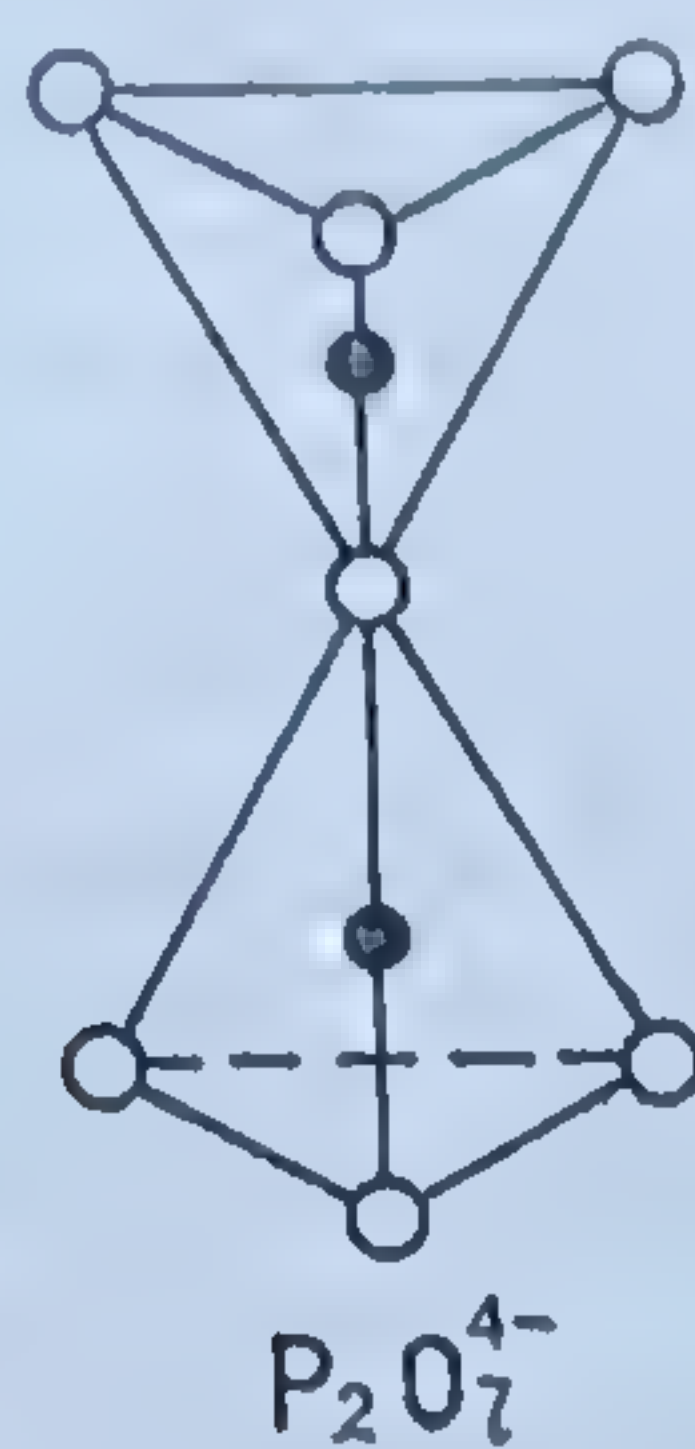
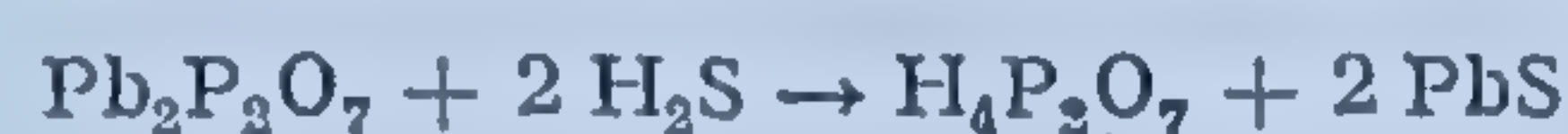
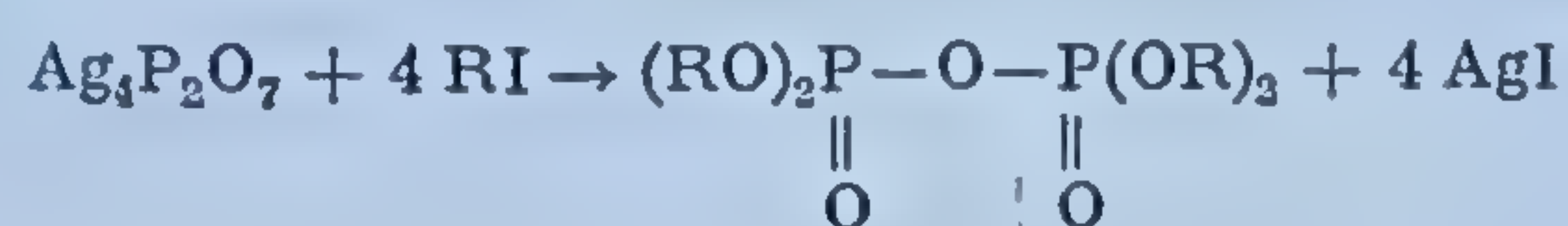


Fig. 1. Structura ionului difosforic $P_2O_7^{4-}$.

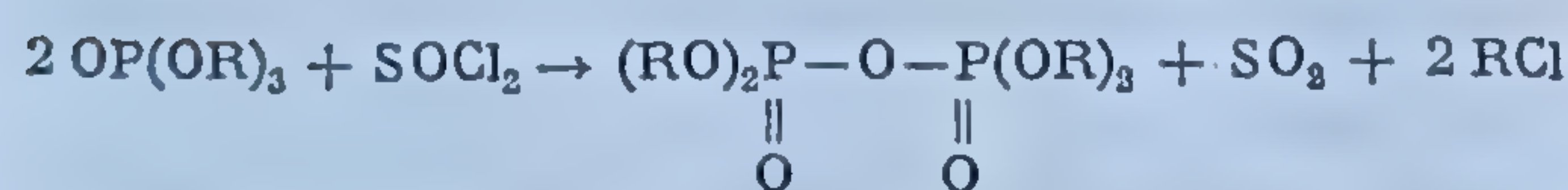
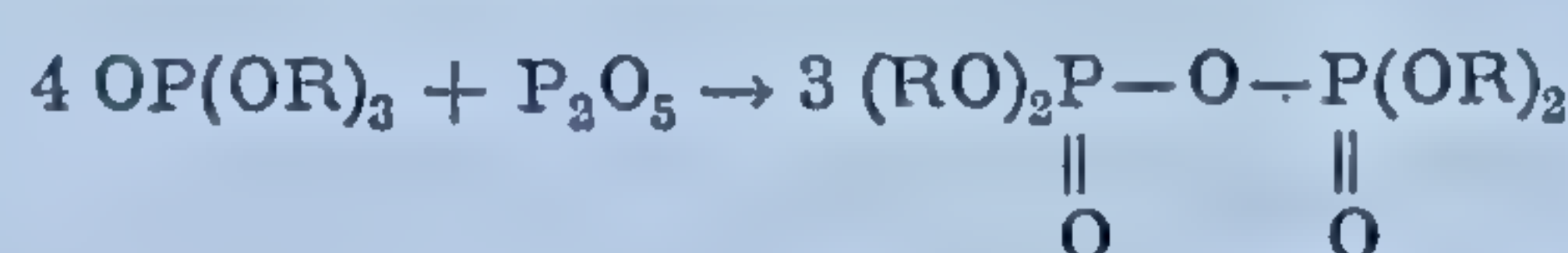
și greu de obținut în stare cristalină. Soluțiile sale apoase se prepară prin schimb ionic, din sarea de sodiu, sau prin reacția dintre difosfatul de plumb și hidrogen sulfurat:



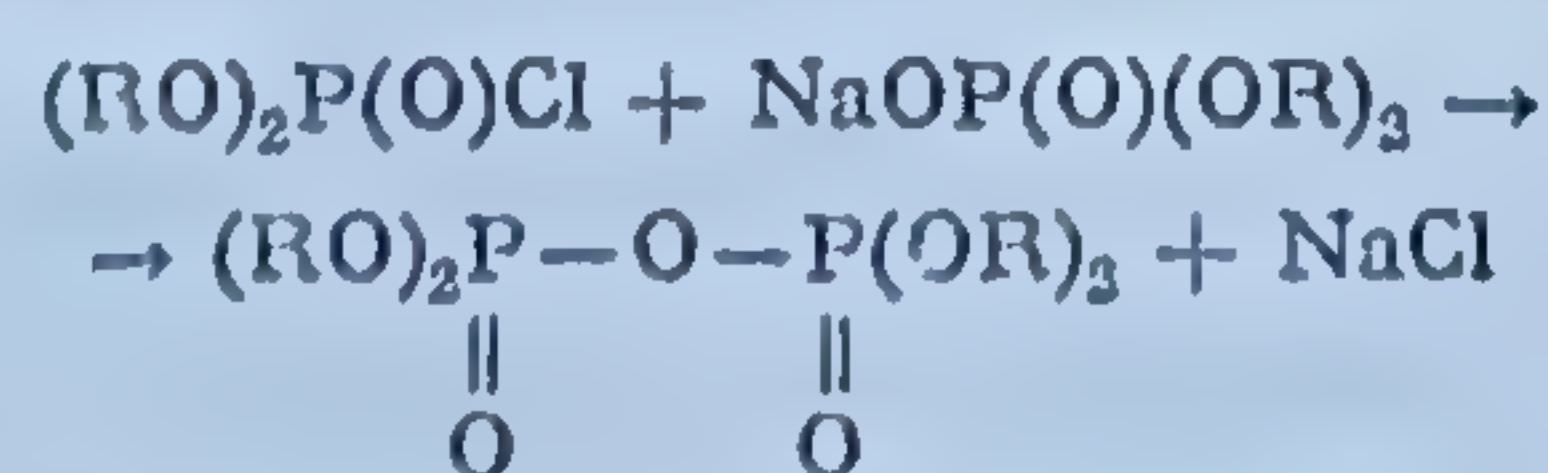
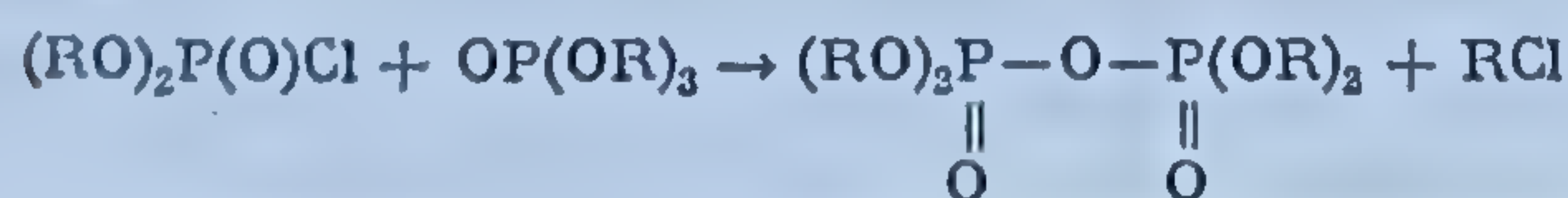
În stare topită se află în echilibru cu acidul ortofosforic și acizi polifosforici superiori din aceeași serie. Constantele de disociație ale acidului difosforic $pK_1 = 1,0$, $pK_2 = 2,0$, $pK_3 = 6,6$, $pK_4 = 9,6$ indică prezența a doi atomi de hidrogen ușor disociabili și a doi atomi de hidrogen mai greu disociabili. Formează ușor săruri acide (v. *Difosfați*). Esterii acidului se prepară prin reacția dintre difosfatul de argint și ioduri de alchil:



iar în industrie prin încălzirea trialkilfosfaților cu pentoxid de fosfor sau cu clorură de tionil:



Se mai pot obține prin încălzirea dialkilhalogenfosfaților cu triesterii fosforici sau cu sărurile de sodiu ale acizilor dialkilfosforici.



Gruparea difosforică joacă un rol biologic important. (v. *Nucleotide, Nucleozide*).
Sin. Acid pirofosforic

DIFRACTIE, fenomen caracteristic propagării undelor luminoase, acustice etc. de abatere de la propagarea rectilinie care se observă când acestea întâlnesc în cale neomogenități ale mediului, cum ar fi o deschidere îngustă sau muchia unui corp. Apare ca o ocolire a marginii obstacolului și ca o propagare a undelor în spatele lui. Fenomenul de propagare a

luminii în spatele obstacolelor se numește *d. a luminii* și este explicat de natura ei ondulatorie. Ca urmare a fenomenelor de *d.* se obțin benzi luminoase și întunecoase alternative, numite *franje de d.* În cazul unei deschideri circulare, se obține o figură de *d.* formată dintr-o pată luminoasă sau întunecată înconjurată de inele luminoase. În cazul unei fante dreptunghiulare, figura de difracție este constituită dintr-o fișie luminoasă centrală, paralelă cu fanta și mai largă decât aceasta, mărginită de fișii luminoase paralele. În toate cazurile, luminozitatea franjelor luminoase scade de la centru spre marginea cimpului de *d.*

D. radiațiilor X se produce atunci când un fascicul de radiații X paralel, monocromatic, interacționează cu substanțe cristaline (fig. 1). Acestea având o structură reticulară determină radiațiile X să sufere o *d.*, dând naștere la fenomene de interferență.

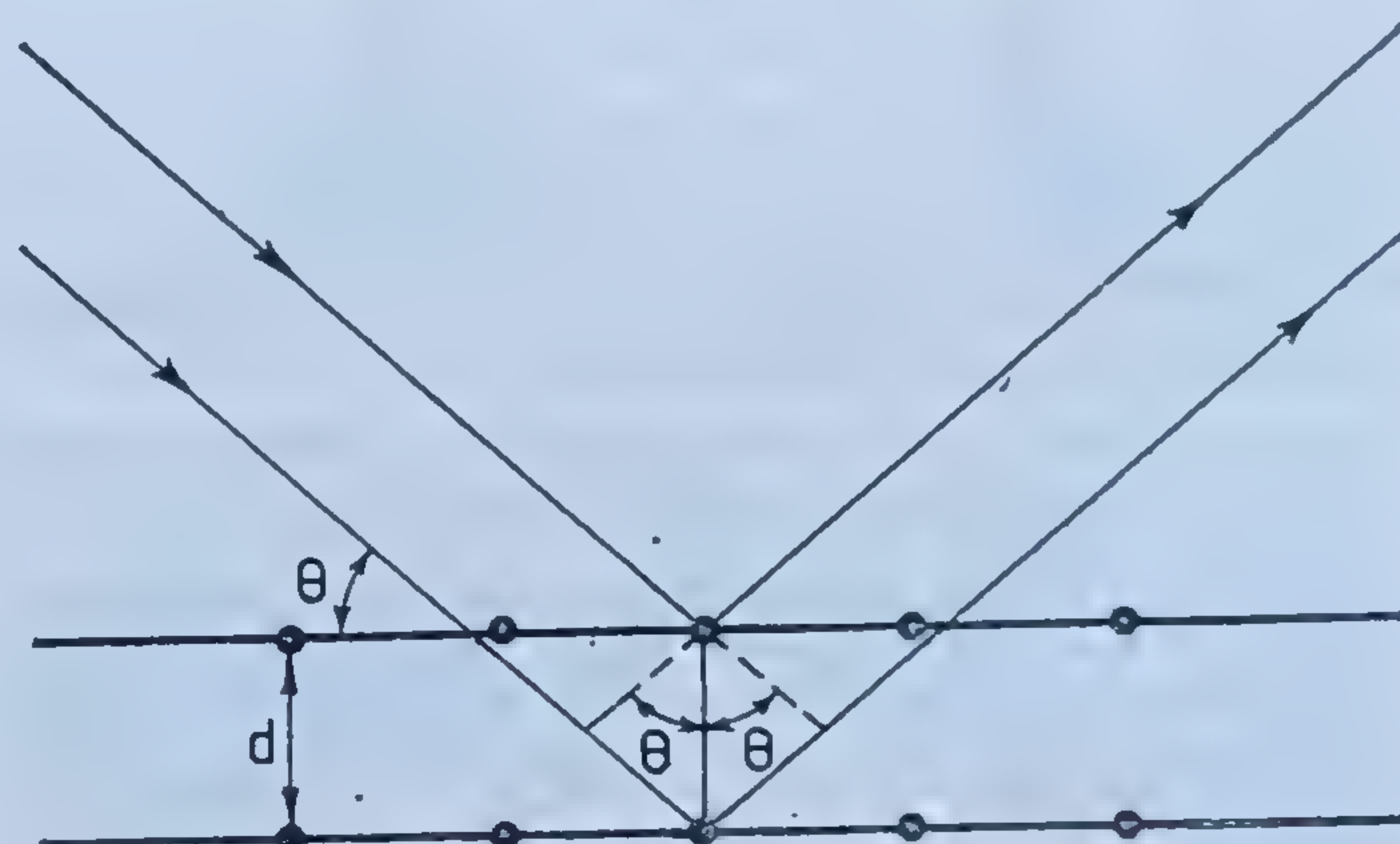


Fig. 1. Difrakția radiațiilor X în cristale.

În procesul de interacțiune electronii atomilor din nodurile rețelei devin surse de unde electromagnetice sferice, care în unele direcții se amplifică, dând maxime de interferență, iar în altele se sting, dând minime de interferență. Pe baza acestui fenomen se determină structura și proprietățile substanțelor folosind diferite procedee experimentale, cum sînt metoda Laue, metoda cristalului rotitor sau metoda Debye-Scherrer (metoda pulberilor).

— *Metoda Laue* constă din trimiterea unui fascicul de radiații X cu spectru continuu asupra unui monocristal. Maximele de interferență obținute în urma *d.* se înregistrează pe o placă fotografică (fig. 2);

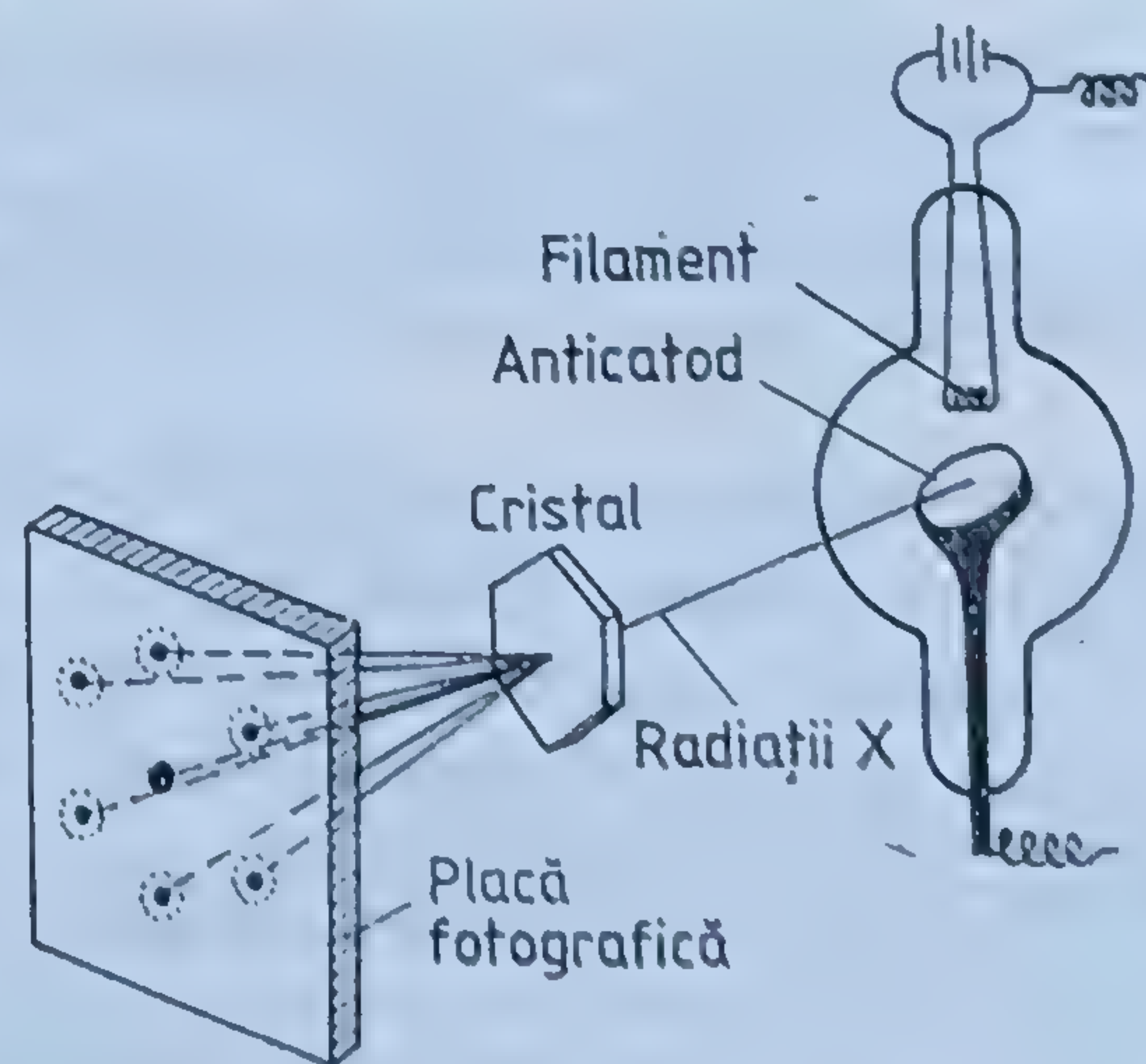


Fig. 2. Difrakția radiațiilor X prin cristale după metoda Laue.

— Metoda cristalului rotitor constă din trimiterii unui fascicul de radiații X monocromatice asupra unui cristal care se rotește în jurul unei axe (fig. 3):

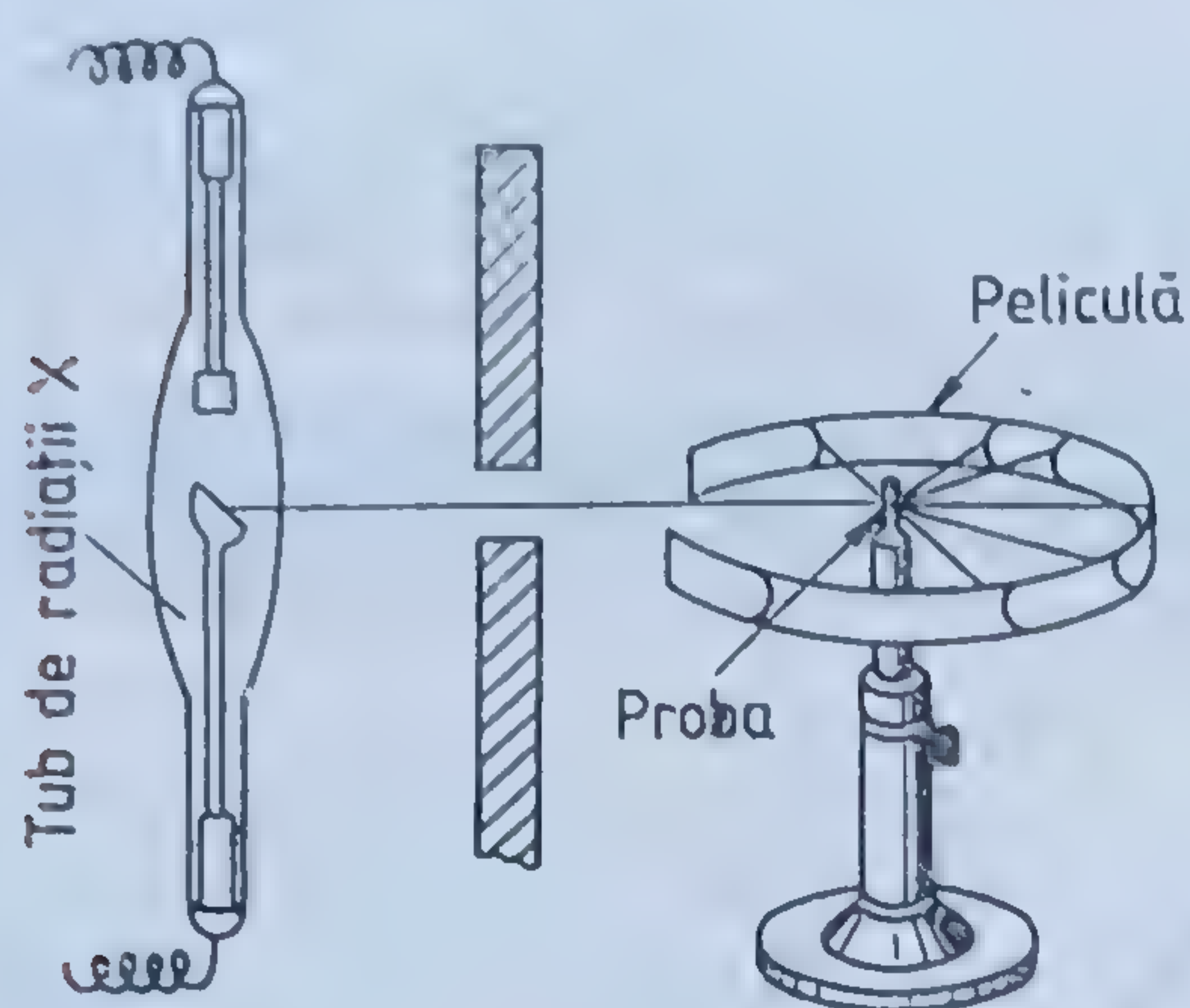


Fig. 3. Difracția radiațiilor X prin cristale după metoda cristalului rotitor.

— Metoda Debye-Scherrer sau a pulberilor se bazează pe iradierea cu radiații X a pulberilor cristaline sub formă de pastile depuse pe axul unei camere cilindrice. Pe o peliculă fotografică fixată pe pereții camerei cilindrice se înregistrează maximele de interferență obținute în urma d. radiației X sub formă de linii. Fasciculul de radiații X cade asupra pastilei de pulbere cristalină, iar imaginea fotografică este circulară. Reflexiile care corespund la un anumit unghi θ dau împreună o suprafață conică (fig. 4). Diferitele conuri coaxiale intersec-

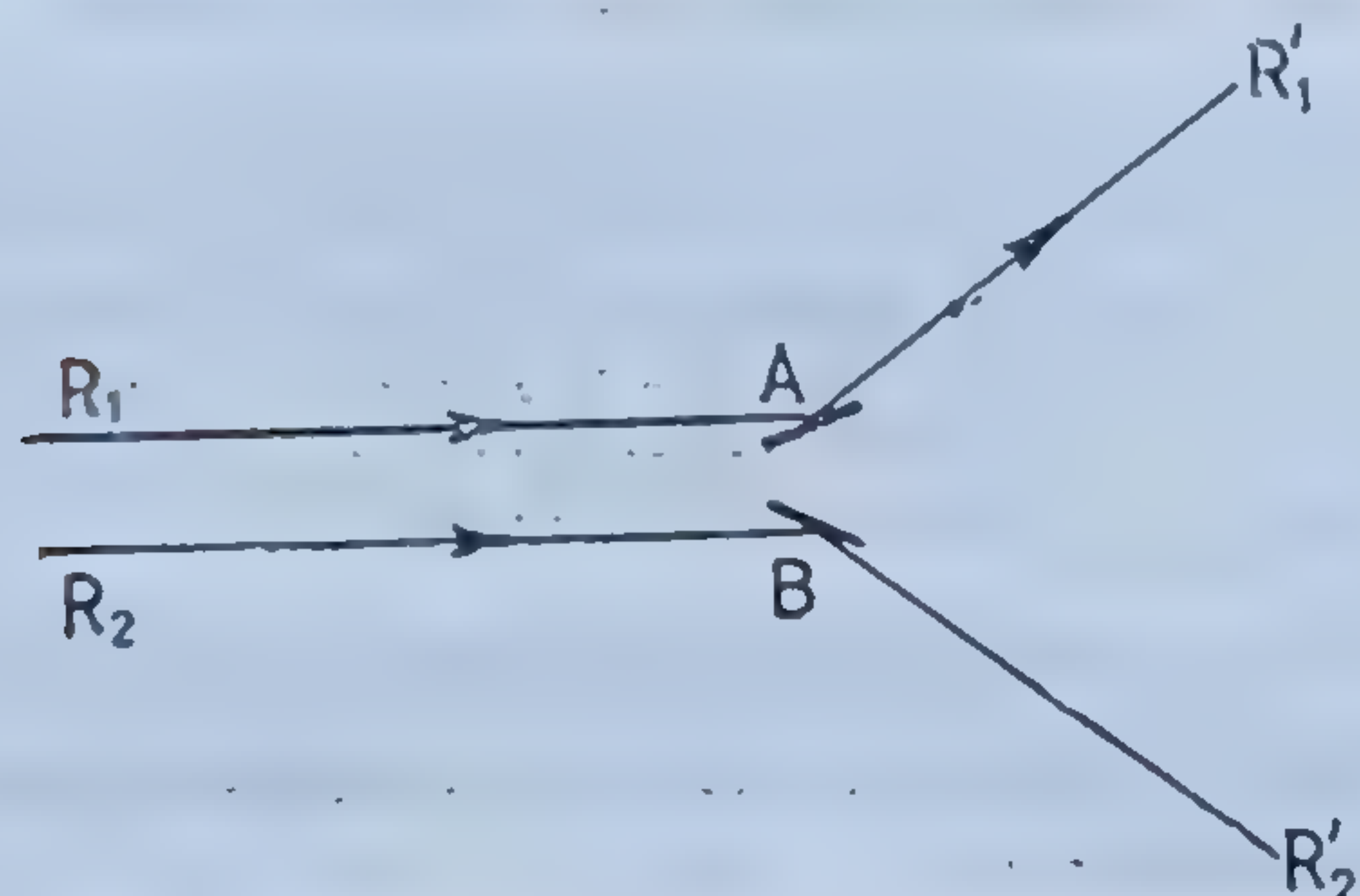


Fig. 4. Difracția radiațiilor X prin cristale după metoda pulberilor. Formarea conului de difracție într-o pastilă de pulbere cristalină.

tează filmul după niște linii concentrice, rezultând o diagramă cum este cea a clorurii de sodiu prezentată în fig. 5. Măsurând



Fig. 5. Diagrama Debye-Scherrer a clorurii de sodiu.

distanța dintre linii și spotul central sau distanța dintre două linii se obține valoarea unghiului θ . Aranjamentul steric al atomilor, ionilor sau moleculelor se poate deduce din figurile de interferență obținute cu ajutorul diferitelor procedee de d.

DIFUZIUNE (în accepțiunea sa restrinsă — d. moleculară), mișcarea moleculelor unei substanțe, printr-un mediu, datorită energiei termice. Conceptele teoretice și aparatul mate-

matic al d. moleculare au fost extinse și la explicarea altor fenomene (d. turbulentă, difuzivitate termică etc.). În teoria molecular-cinetică a materiei, se presupune că moleculele parcurg un drum în zigzag, între ciocniri succesive. Rezultatul poate fi o distanță netă, parcursă într-o anumită direcție, mult mai mică decât traseul efectiv urmat de molecule. Numărul acestora, regăsit după un anumit timp, la o distanță dată de un reper inițial, constituie o măsură a vitezei de d. și a transferului de masă. Factorii care reduc numărul de ciocniri intermoleculare (reducerea presiunii) sau cresc viteza moleculelor între două coliziuni (creșterea temperaturii) vor influența pozitiv d. Deși d. presupune, în mod obișnuit, deplasarea moleculelor diferite ale unui amestec bi- sau multi-component, ea a fost semnalată și în sisteme alcătuite din molecule de același tip și având, practic, aceeași masă și același diametru (autodifuziune). Scara de timp la care au loc fenomenele difuzionale este ilustrată de următoarele exemple. Debitul de apă vaporizată în vid, la 203 K, este de cea 0,3 g/s pentru fiecare cm^2 de suprafață liberă a lichidului. Un strat de aer, la 0,1 MPa, cu o grosime de numai 0,1 mm, situat deasupra apei, încetinește, datorită barierelor constituite de coliziunile moleculare suplimentare impuse apei, de cea 600 de ori procesul de vaporizare. În sisteme mai dense, fenomenele sînt și mai lente. Astfel, un strat de apă de 0,75 m plasat peste un strat de soluție salină de 0,75 m grosime, într-un rezervor de 1,5 m diametru, atinge, datorită d. moleculare și în absența altor fenomene (convecție, agitare mecanică) o concentrație uniformă într-un timp, teoretic, infinit. După trecerea a 10 ani, concentrația la suprafața lichidului este de 87,5% din valoarea terminală. Se ating 99% din această concentrație după încă 18 ani. În schimb, o agitare moderată a lichidului din recipient, de exemplu cu un agitator rotit cu 30 rot/min, conduce la omogenizarea compoziției stratului lichid în mai puțin de un minut. Mecanismele de transfer de masă care grăbesc omogenizarea lichidului (d. turbulentă, transportul convectiv) nu exclud d. moleculară, care rămîne prezentă, cu o contribuție neglijabilă. Forța motoare, forța de acțiune a d. moleculare este existența unui gradient de concentrație între diferite puncte ale sistemului. În sisteme care implică mai multe substanțe și mai multe faze (de exemplu, repartiția clorului sau a amoniacului între aer și apă), o influență hotărîtoare poate avea potențialul chimic: el explică și de ce, în final, concentrațiile Cl_2 sau NH_3 , deși constante în aer și în apă, luate separat, diferă totuși între cele două faze. În general, mișcările difuzionale ale moleculelor au la origine un dezechilibru. D. reprezintă răspunsul sistemului la acest dezechilibru care, conform principiului acțiunii și reacțiunii, trebuie anulat. Se cunoaște d. moleculară (ordinară, cauzată de un gradient de concentrație), d. de presiune (cauzată de existența unui gradient de presiune), termodifuziunea (în prezența unor diferențe de temperatură), d. forțată (provocată de un câmp electric sau magnetic).

D. moleculară. Fluxurile difuzionale necesită precizări privind exprimarea concentrațiilor și vitezelor componentelor unui amestec. Concentrația masică, ρ_i , este masa componentului i din amestec, raportată la volumul V al amestecului:

$$\rho = \frac{m_i}{V} \quad (\text{kg substanță } i) / (\text{m}^3 \text{ amestec})$$

Pentru un amestec n -component, relația următoare este evidentă:

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i \quad (\text{kg amestec}) / (\text{m}^3 \text{ amestec})$$

regăsindu-se definiția uzuală a densității. Concentrația molară, C_i , este numărul de moli de substanță i dintr-un m^3 amestec. Notînd cu M_i , masa moleculară a componentului i :

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{\rho_i}{M_i} \quad (\text{moli substanță } i) / (\text{m}^3 \text{ amestec})$$

Concentrația molară totală (densitatea molară) este dată de:

$$C = \frac{n}{V} = \sum_{i=1}^n C_i \text{ (moli amestec)/(m}^3 \text{ amestec).}$$

Presiunea parțială (pe care ar avea-o compusul i dacă ar ocupa, singur, întreg volumul amestecului) este, pentru gaze ideale:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i RT$$

$$C = p/RT$$

relații în care R este constanta gazelor și T — temperatura absolută.

Fracția de greutate (fracția masică) este raportul dintre masa compusului i și masa totală a amestecului din același volum:

$$\omega_i = \frac{m_i}{m} = \frac{\rho_i}{\rho} \text{ (kg substanță } i \text{)/(kg amestec)}$$

Fracția molară este raportul dintre numărul de moli de substanță i raportat la numărul de moli de amestec din același volum. Pentru lichide:

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{C_i}{C} \text{ și } \sum_{i=1}^n x_i = 1$$

Pentru gaze:

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{C_i}{C} = \frac{p_i}{p} \text{ și } \sum_{i=1}^n y_i = 1$$

Fracțiile masice și molare pot fi exprimate și procentual (procente masice; procente molare). Pentru raportul masic Ω_i , respectiv pentru raportul molar Y_i (pentru gaze) și X_i (pentru lichide), relațiile de definiție sînt:

$$\Omega_i = \frac{\omega_i}{1 - \omega_i}; X_i = \frac{x_i}{1 - x_i}; Y_i = \frac{y_i}{1 - y_i}$$

Prin viteza constituenților unui amestec se înțelege media aritmetică a vitezelor moleculelor compusului respectiv, conținute într-un volum mic de amestec. Se înlătură, prin această definiție, fluctuațiile mari și permanente ale vitezelor moleculelor individuale, prevăzute de teoria moleculară cinetică. În calculele ingineresti se folosește viteza raportată la un sistem fix de coordonate. Pentru definirea vitezei medii masice locale se folosește expresia:

$$\bar{v}_m = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_i}{\rho} \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1} \text{)}$$

unde n continuă să desemneze numărul constituenților amestecului. Produsul $(\rho_i v_i)$ este momentul (cantitatea de mișcare) transportat de moleculele substanței i , printr-o secțiune de arie unitară, normală la direcția vitezei (v. *Dinamica fluidelor*). Viteza medie molară locală folosește drept factori de pondere concentrațiile molare:

$$\bar{v}_M = \frac{\sum_{i=1}^n C_i v_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1} \text{)}$$

Există, așadar, în fiecare punct al sistemului, o diferență între viteza de deplasare a moleculelor unui anumit constituenț al amestecului față de viteza medie cu care se deplasează fluidul, în punctul considerat. Studiind fenomenul într-un sistem de referință mobil, $v_i - \bar{v}_m$ este viteza de d. a compusului i , în raport cu sistemul de referință care se deplasează cu viteza medie masică, iar $v_i - \bar{v}_M$ este viteza de d. a acelui compus, în raport cu sistemul de referință care se deplasează cu viteza medie molară. Pentru un sistem bi-component, izobar și izoterm, fluxul de masă care trece în unitatea de timp prin unitatea de suprafață normală pe direcția fluxului este redată, în cazul d. moleculare, de prima lege a lui Fick:

$$J_{A,x} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \text{ (moli A)/(m}^2 \cdot \text{s)}$$

Semnul negativ arată că transportul de masă are loc în sensul scăderii concentrației lui A. Coeficientul de d. (difuzivitatea) substanței A în masa de substanță B, D_{AB} depinde de substanțele în contact, de temperatură, presiune, concentrație, natura fazelor și chiar (în cazul transportului difuzional în substanțe solide) de direcția pe care este măsurat fluxul.

Substanța B difuzează și ea, în sens contrar deplasării lui A:

$$-D_{AB} \frac{dC_A}{dx} = D_{BA} \frac{dC_B}{dx}$$

relații care arată că, în principiu, coeficienții de difuziune D_{AB} și D_{BA} pot diferi. Dacă însă $C_A + C_B = \text{const}$, prin diferențiere se obține $dC_A = -dC_B$ și deci $D_{AB} = D_{BA}$. O relație mai generală, datorată lui Crook, înlătură ipotezele regimului izobar-izoterm:

$$\left(\frac{\text{fluxul}}{\text{de masă}} \right) = - \left(\frac{\text{densitate}}{\text{totală}} \right) \left(\frac{\text{difuzivitate}}{\text{de masă}} \right) \left(\frac{\text{gradient de}}{\text{concentrație}} \right)$$

adică:

$$J_{A,x} = -\rho C D_{AB} \frac{dy_A}{dx}$$

relație care se reduce la exprimarea anterioară a legii lui Fick dacă $C = \text{const}$. Cu relațiile de definiție ale concentrațiilor și vitezelor, legea lui Fick poate fi rescrisă în funcție de presiuni parțiale, fracții de masă, rapoarte masice sau molare etc. Pentru lichide se folosesc în mod obișnuit fluxuri masice raportate la viteza medie masică locală:

$$j_{A,x} = -\rho D_{AB} \frac{d\omega_A}{dx} \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{)}$$

Dacă densitatea amestecului este constantă:

$$j_{A,x} = -D_{AB} \frac{d\rho_A}{dx}$$

Ordinul de mărime uzual al coeficienților de d. este:

$$0,1 - 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \text{ pentru gaze;}$$

$$10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \text{ pentru lichide;}$$

$$10^{-6} - 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \text{ pentru solide.}$$

În tabelul 1 sînt cuprinse valori măsurate experimental ale difuzivităților unor amestecuri de gaze, lichide, solide.

Difuzivitatea gazelor este estimată, în general, cu o precizie care poate atinge 5%, pe baza unor considerații teoretice. Do altfel, înrudirea fenomenelor de transport, oglindită de structura similară a legii lui Fick cu legea lui Newton (v. *Dinamica fluidelor*) sau cu ecuația lui Fourier (v. *Conducție*

Tabelul 1

Valori experimentale ale coeficienților de difuziune

Difuzivități în gaze		
Amestecul gazos		Coeficient de difuziune, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Amoniac-aer		0,198
Apă-hidrogen		0,75
Apă-aer		0,22
Apă-dioxid de carbon		0,138
Hidrogen-azot		0,67
Dioxid de carbon-aer		0,138
Dioxid de carbon-metan		0,154
Iod-azot		0,065
Oxygen-azot		0,181
Oxygen-aer		0,139
Oxid de carbon-etena		0,116

Difuzivități în lichide			
Amestecul lichid		Temperatura, K	Coeficient de difuziune $\times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
A	B		
Alcool etilic	apă	293	
	$x_A = 0,05$		1,13
	0,50		0,90
	0,70		1,40
Apă	0,95	313	2,20
	butanol		
	$x_A = 0,13$		1,20
	0,22		0,92
	0,36		0,56
	0,45		0,44
	0,525		0,267

Difuzivități în solide		
Sistemul	Temperatura, K	Coeficientul de difuziune $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
He în SiO_2	293	$2,4-5,5 \cdot 10^{-10}$
H_2 în SiO_2	773	$0,6-2,1 \cdot 10^{-8}$
H_2 în Ni	438	$10,5 \cdot 10^{-8}$
Hg în Pb	293	$1,1 \cdot 10^{-16}$
Sb în Ag	298	$3,5 \cdot 10^{-21}$
Al în Cu	293	$1,3 \cdot 10^{-20}$

termică) este accentuată de valori sensibile apropiate ale difuzivităților, cu ceilalți coeficienți de transport (difuzivitate termică, vâscozitate cinematică), deduși teoretic sau măsurați experimental (tabelul 2). Coeficienții de autodifuziune (d. moleculară a unor molecule marcate izotopice, de exemplu) și vâscozitatea cinematică au același ordin de mărime. Raportul celor două mărimi în sisteme binare (criteriul lui Schmidt) variază între 0,2 și 5. Predicția teoretică a coeficienților de transport, în cazul de față al difuzivităților, a constituit întotdeauna piatra de încercare a paradigmei chimiei fizice. Fie un gaz monocomponent, ale cărei molecule sînt considerate sfere rigide, de diametru d și masă M_A , între care nu se manifestă forțe de interacțiune (atractive, respingere, ciocniri neelastice). Într-o unitate de volum se găsesc n mole-

Tabelul 2

Valori ale unor parametri de transport pentru câteva gaze

Gazul	Vâscozitatea cinematică $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Difuzivitatea termică $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Coeficientul de difuziune moleculară, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Aer	0,137	0,188	0,181
Oxygen	0,135	0,180	0,199
Hidrogen	0,95	1,36	1,29
Oxid de carbon	0,07	0,089	0,104

cule. Dacă acest număr este redus (sisteme gazoase aflate la presiuni mici, cu densitate redusă), vitezele moleculelor individuale sînt aleator direcționate în raport cu viteza fluidului. Media acestor viteze este $\bar{w}$. Coeficientul de autodifuziune este, în aceste ipoteze:

$$D_{AA} = (\bar{w}l)/3$$

Folosind pentru viteza medie, $\bar{w}$ și pentru liberul parcurs mijlociu, l , expresiile clasice din teoria molecular-cinetică a materiei, se obține, pentru un gaz ideal:

$$D_{AA} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{k^3}{\pi^3 M_A}} \frac{T^{3/2}}{p d^2}$$

În sisteme bicomponente (două substanțe, A și B, avînd molecule de mase M_A și M_B și diametre d_A și d_B), derivarea unei expresii similare pentru difuzivități, considerabil mai dificilă, conduce la:

$$D_{AB} = \frac{2}{3} \left(\frac{k^3}{\pi^3} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2 M_A} + \frac{1}{2 M_B} \right)^{1/2} \frac{4 T^{3/2}}{p (d_A + d_B)^2}$$

În aceste expresii, k este constanta lui Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erg $\cdot$ K $^{-1}$), p și T sînt, respectiv presiunea și temperatura absolută. Altfel coeficientul de autodifuziune, cît și difuzivitatea D_{AB} , scrise, redau dependența observată a acestei mărimi cu inversul presiunii (confirmată în limita unor presiuni ce nu depășesc 1 MPa), dar, ca și în cazul predicțiilor teoretice ale celorlalți coeficienți de transport, dependența de temperatură este mai slabă decît cea observată experimental. Dezvoltările ulterioare ale chimiei fizice au permis renunțarea la unele din ipotezele drastice care stau la baza deducerii relațiilor prezentate și la predicții mai exacte ale difuzivităților. În teoria lui Chapman și Enskog, coeficienții de transport, și deci și coeficienții de d. apar ca funcții de energia de interacțiune dintre perechi de molecule de gaz. Această energie depinde de distanța intermoleculară, dar dependența exactă nu este cunoscută. Se obține o relație de forma:

$$D_{AB} = 0,0018583 \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) T^3}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_D}$$

În care σ_{AB} este diametrul de coliziune (Å) și Ω_D este integrala de coliziune, funcție, așa cum s-a arătat, de cîmpul potențial stabilit între o moleculă de substanță A și una de B. Acest potențial este, în mod obișnuit, aproximat de funcția Lennard-Jones:

$$\varphi_{AB}(r) = 4 \epsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 \right]$$

În care r este distanța dintre molecule, ϵ_{AB} este energia de interacțiune intermoleculară, erg, iar σ_{AB} , diametrul de coliziune, Å. D_{AB} depinde, în relația precedentă, de puterea 1,65 a temperaturii la temperaturi foarte ridicate ale acestui parametru. În schimb, la temperaturi obișnuite, dependența este de puterea a 2-a. Pentru molecule rigide și lipsite de interacțiune, $\Omega_D = 1$ și se regăsește expresia lui D_{AA} din teoria molecular-cinetică clasică. Odată găsită forma dependenței difuzivităților de diferiți parametri, coeficienții formulelor pot fi modificați pe baza unor observații experimentale, încorporînd, în valorile lor, influența factorilor neluați în considerare la predicție. Astfel, în absența unor măsurători di-

recte, coeficienții de d. pentru gaze pot fi estimați cu corelația Wilke-Lee (1955):

$$D_{AB} = \frac{(0,00107 - 0,000216) \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{p (r_{AB})^2 \Omega_D}$$

În care $r_{AB} = (d_A + d_B)/2$, Å. Dependența funcției de coliziune Ω_D de factorul kT/ϵ_{AB} este redată în fig. 1. Diametrele moleculelor și energia de coliziune se găsesc tabelate, sau pot fi estimate din expresiile:

$$d = 1,18 V_M^{1/3}$$

$$\epsilon = 1,21 T_f$$

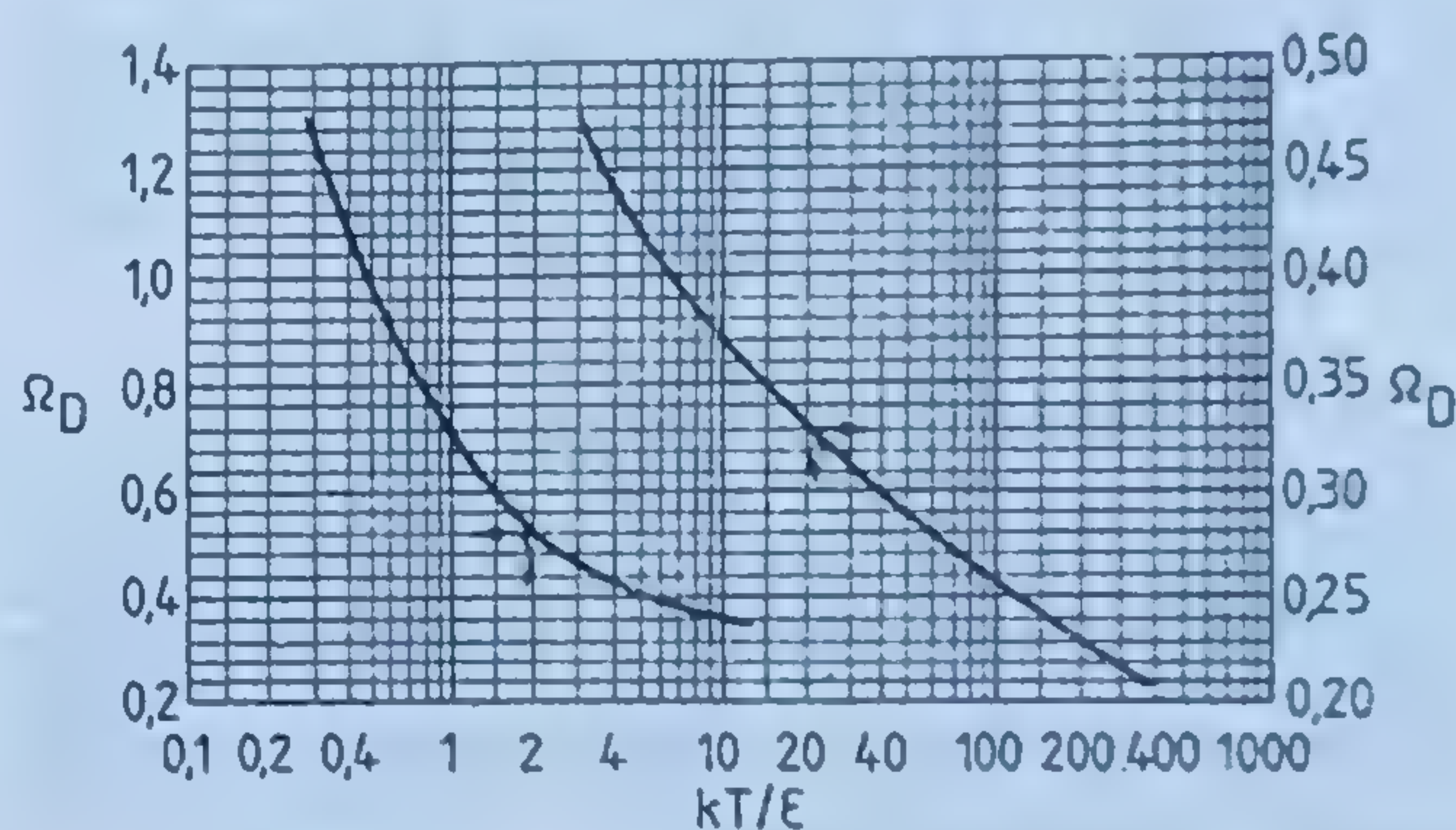


Fig. 1. Variația integralei de coliziune cu factorul kT/ϵ .

V_M este volumul molar al lichidului, la temperatura normală de fierbere (T_f , K), volumul măsurat în cm ^{3} $\cdot$ mol $^{-1}$. Tabelul 3 conține volumele molare ale unor substanțe.

Tabelul 3

Volume atomice și molare	
Substanța	Volumul atomic cm ^{3} /atom gram
H $_2$	3,7
C	14,8
Cl	24,6
Br	27
J	37
S	25,6
Acr	29,9
Azot	15,6

Difuzivitatea lichidelor. Dezvoltarea incompletă a unor teorii coerente pentru starea lichidă face ca, în acest caz, să nu existe relații precise pentru estimarea coeficienților de d. Ecuația lui Nernst-Einstein, dedusă din teoria hidrodinamică, este:

$$D_{AB} = kT \frac{u_A}{F_A}$$

În care fracția reprezintă viteza atinsă de o particulă de component A, în regim staționar, sub acțiunea unei forțe unitare. O relație utilă poate fi obținută din cea precedentă, completată cu ipoteze suplimentare despre geometria și regimul de

curgere al sistemului. Se obține, pentru coeficientul de auto-difuziune, expresia :

$$D_{AA} = \frac{kT}{2\pi\eta_A} \left(\frac{N}{V_M} \right)^{1/3}$$

N fiind numărul lui Avogadro și η_A , viscozitatea substanței care difuzează, considerată lichidă și aflată la punctul normal de fierbere. Precizia acestor estimări este de cca 12%, chiar în cazul lichidelor polare, topiturilor metalice, sulfului topit etc. Presupunând că lichidul nu luncă la suprafața particulei care difuzează (considerată ca o sferă rigidă), din ecuația lui Nernst-Einstein se obține :

$$D_{AB} = \frac{kT}{6\pi\eta_B r}$$

cunoscută ca relația Stokes-Einstein. r este raza particulei care difuzează în mediul de viscozitate η_B . Se obțin pe această cale caracteristicile de d . ale unor particule mari, sferice (colizi, de exemplu) prin medii care, raportând dimensiunile moleculelor la cele ale particulelor ce difuzează, pot fi considerate continue. Pentru molecule mari :

$$D_{AB} = 1,05 \cdot 10^{-13} \frac{T}{\eta_B V_{MA}^{1/3}} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

unde V_{MA} este volumul molar al substanței A ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), iar viscozitatea, η_B , este măsurată în poise. Modelul lichidelor propus de Eyring presupune că d . poate fi descrisă printr-un procedeu similar unor procese chimice monomoleculare (existența unei „stări activate”). Pentru coeficientul de auto-difuziune, modelul Eyring propune :

$$D_{AA} = \frac{kT}{\eta_A} \left(\frac{N}{V_{MA}} \right)^{1/3}$$

care s-a dovedit o aproximație mai precisă decât modelul Nernst-Einstein. Literatura reunește o multitudine de corelații empirice sau semiempirice pentru calculul difuzivităților în sisteme lichide. Corelația Wilke (1949) este :

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-12} (K_A M_B)^{1/2} T}{\eta V_{MB}}$$

în care K_A este un parametru de asociație al solventului, B ; V_{MB} — volumul său molar la temperatura normală de fierbere, η este viscozitatea soluției, cP. Dacă se dispune de o valoare a difuzivității la temperatura T_0 , corecția de temperatură pentru temperatura T urmează o lege linară :

$$D_{AB}(T) = D_{AB}(T_0) (1 + b(T - T_0))$$

unde coeficientul b este dat de :

$$b = (\eta)^{1/3} \frac{1}{5(\gamma)^{1/3}}$$

cu viscozitatea soluției în cP și greutatea sa specifică, γ , în kg/m^3 .

D. în solide este prezentă în multe operații din industria chimică (adsorbție, uscare, cataliză eterogenă) sau metalurgie (carburarea sau nitrarea, metalurgia pulberilor, materiale sinterizate). D. în solide desemnează un grup de fenomene foarte diverse ca mecanisme. O caracteristică a d . în solide rămâne ordinul de mărime al difuzivităților, exemplificat în tabelul 1, mult inferior celui din sisteme fluide. Se distinge d . insensibilă la structura materialului solid și d . influențată

de geometria și structura solidului (adesea mai mult decât natura acestuia). Din prima categorie fac parte, de exemplu, d . hidrogenului în paladiu metalic (moleculele de hidrogen disociază și se inserează, ca atomi, în rețeaua cristalină a paladiului), a oxigenului sau azotului în metale (cu formarea unor compuși chimici, oxizi sau nitruri, a căror descompunere, în timp, explică transportul gazului), d . heliului sau a hidrogenului prin rețeaua anionică a unor sticle, a aerului sau argonului prin defectele unor structuri cristaline, formarea unor compuși chimici sau soluții solide intermetalice (aur cu argint). În regim staționar, fluxul difuzional este dat de o relație asemănătoare legii lui Fick. O simplificare majoră o constituie absența turbulențelor sau a altor fenomene ce însoțesc d . în fluide. D. staționară în solide este însă rar întâlnită, căci, spre deosebire de fluide, solidele nu pot fi deplasate cu ușurință în interiorul utilajelor. Straturile catalitice, adsorbante, de schimbători de ioni, funcționează în regim nestaționar, făcând necesare proceduri de regenerare, reactivare, înlocuire parțială sau totală. Dar, chiar dacă deplasarea continuă a solidelor este posibilă (cazul uscătoarelor funcționând în regim staționar), la nivelul fiecărei particule solide fenomenul rămâne fundamental nestaționar. Profilele de concentrație din particule se pot obține din ecuațiile diferențiale ale d ., integrate pentru geometrii simple, chiar prin metode analitice.

În cazul d . prin membrane, se preferă coeficientul de d ., o altă mărime, *permeabilitatea*, definită ca :

$$P = V/(-dp/dx)$$

unde V este volumul de gaz difuzat (de obicei în condiții normale) în unitatea de timp și pe unitatea de suprafață, sub acțiunea gradientului de presiune existent pe direcția d . Membrana reține o parte din gaz, pînă la o „solubilitate de saturație”, caracteristică membranelor, gazului și condițiilor de lucru. Solubilitatea de saturație a unui cm^3 de cauciuc este, pentru hidrogen, de $0,04 \text{ cm}^3 \text{ gaz}/\text{cm}^3 \text{ solid}$, atm. Pentru dioxid de carbon, cifra este 0.90. D. în solide este puternic influențată de concentrație și de temperatură. Efectul termic este mai marcat decât la sisteme fluide. Difuzivitatea depinde exponențial de inversul temperaturii absolute. Sînt cunoscute efecte de anizotropie (d . decurge diferit pe diferite axe ale sistemelor cristalografice; lemnul se usucă cu viteze diferite în lungul și perpendicular pe fibre etc.). Corelațiile pentru estimarea difuzivităților în solide sînt în număr relativ mic și se aplică în domenii limitate, făcînd necesară recurgerea la măsurători experimentale. În solide poroase (dependență de caracteristicile structurii solidului) se poate, în principiu, desfășura în următoarele moduri :

— cu respectarea legii lui Fick (d . Fick); d . Knudsen (v. și *Dinamica fluidelor*); d . configurațională; d . de suprafață (prezentă în fenomene superficiale cum sînt adsorbția, cristalizarea, cataliza). Mecanismele acestea se pot suprapune, dar ponderile lor diferite fac posibilă neglijarea unuia sau a altuia, într-un caz specific.

D. Fick are loc dacă porii solidului sînt mari și fluidul, relativ dens. Dacă substanța fluidă A difuzează prin substanța fluidă B, conținută în solidul poros S, variațiile de traseu și diametru ale porilor măsorează valoarea coeficientului de d ., D_{AB} . Se definește, în acest caz, un *coeficient de d . efectiv* a substanței A, $D_{A,ef}$ care depinde de toți factorii ce influențează D_{AB} și, în plus, de proprietățile solidului (fracția de goluri, s. factorul de întortochiere sau tortuozitatea porilor, f):

$$D_{A,ef} = D_{AB} \frac{\epsilon}{f}, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

D. Knudsen este prezentă atunci cînd diametrul porilor solidului este mai mic decât liberul parcurs mijlociu al moleculelor de gaz, dar acestea se deplasează încă cu ușurință prin

pori, fiind, din cînd în cînd, adsorbite și desorbite de pereții acestora. O relație pentru coeficientul de d. Knudsen este:

$$D_{K,ef} = \frac{19\,400\, \epsilon^2}{f\psi\rho} \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

În care ψ este un factor de formă, adimensional, ρ — densitatea solidului și M — masa moleculară a componentului care difuzează. Dependența lui $D_{K,ef}$ de masa moleculară a fost folosită în realizarea unor gaz-analizoare și a unor procedee de separare a amestecurilor gazoase. Dezvoltări recente în tehnologia zeoliților au permis sintetizarea unor materiale solide cu structură poroasă de dimensiuni controlate, avînd ordinul de mărime al diametrului moleculelor. Trecerea difuzională a gazului este permanent însoțită de fenomene de suprafață (adsorbție, desorbție, reacție chimică) și, deci, mult încetinită (d. restrictivă, împiedicată, de configurație). Difuzivitățile în aceste materiale sînt de ordinul $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

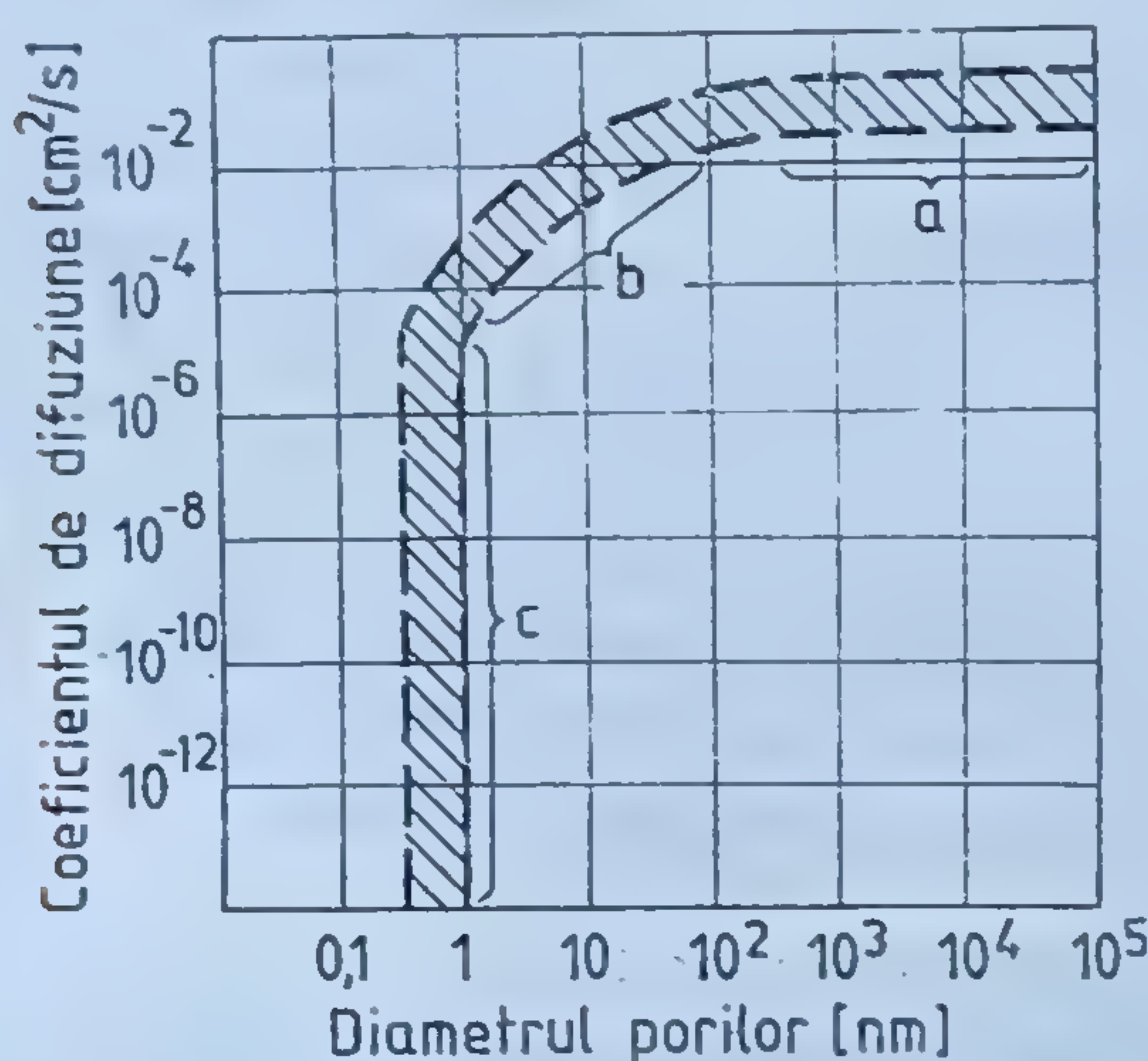


Fig. 2. Domenii ale difuziunii în solide poroase: a — difuziune Fick; b — difuziune Knudsen; c — difuziune moleculară de configurație.

Fig. 2 permite o comparație a coeficienților de d. a gazelor în solide. Solidele cu pori de ordinul de mărime al moleculelor și-au găsit aplicații în domeniul sitelor moleculare, printre altele.

Ecuatiile difuziunii în sisteme monofazice rezultă din aplicarea principiilor de conservare a masei dintr-un volum diferențial $dx dy dz$ de fluid. Ecuația de continuitate (conservare) a substanței este, în regim nestaționar:

$$\rho \left(\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) + w_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + w_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + w_z \frac{\partial \rho}{\partial z} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

Această relație se reduce, dacă densitatea sistemului este constantă în timp și în spațiu, la ecuația de continuitate prezentată la dinamica fluidelor:

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0$$

Pentru un component de masă moleculară M_A , transportat de fluxuri de d. și de fluidul în curgere, pe cele trei direcții ale axelor carteziene de coordonate și generat, în volumul

clementar $dx dy dz$, de o reacție chimică ce decurge cu viteza v_{RA} , ecuația de bilanț nestaționar este:

$$\left(w_x \frac{\partial \rho_A}{\partial x} + w_y \frac{\partial \rho_A}{\partial y} + w_z \frac{\partial \rho_A}{\partial z} \right) + \rho_A \left(\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) - M_A D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial t} \right) = M_A v_{RA}$$

În ipoteza densității constante, aplicînd ecuația de continuitate pentru curgere și divizînd relația cu masa moleculară a lui A, se obține:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + w_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + w_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + w_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + v_{RA}$$

Primul termen din membrul stîng rezultă din ipoteza regimului nestaționar, următorii trei descriu contribuția curgerii la transportul compusului A, paranteza din membrul drept, amplificată cu coeficientul D_{AB} descrie transportul difuzional, iar ultimul termen reprezintă generarea substanței A prin reacție chimică. În absența transportului convectiv ($w_x = w_y = w_z = 0$) și a reacției chimice, se obține expresia matematică a legii a 2-a a lui Fick (ecuația d.):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)$$

Rezolvarea ecuațiilor d. se poate face după specificarea condițiilor inițiale (referitoare la timp) și limită (pe frontiera domeniului ocupat de sistemul studiat). Aceste condiții de univocitate pot fi de forma unor distribuții cunoscute de concentrații (în timp și pe suprafața domeniului), unor fluxuri specificate pentru fiecare direcție a axelor (se obișnuiește considerarea unor fluxuri constante), unor legi de transfer pe frontieră etc. Pentru trecerea acestor ecuații în sisteme de coordonate care să țină seama de eventualele simetrii ale sistemului v. *Coordonate*. Se face precizarea că, în relațiile precedente, inclusiv în expresia legii a doua a lui Fick, coeficienții de d. sînt considerați invariabili cu concentrația, timpul și poziția din spațiu. Dacă această ipoteză nu este verificată, D_{AB} apare și el sub diferențială:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \right)$$

Sub această formă, legea a 2-a a lui Fick se aplică unor procese difuzionale în medii lichide, în metale, pentru d. vaporilor de substanțe organice în polimeri etc. Forme speciale ale acestei legi sînt utilizate în transportul de substanță prin strat de gaz inert, în descrierea fenomenelor din vecinătatea interfețelor reînnoite continue (absorbția gaz-lichid în coloane cu umplură, de exemplu) etc. Pentru fluide nestaționare, este necesar să se cunoască variația în timp și spațiu a vitezelor fluidelor. Ecuațiile d. se completează, în acest caz, cu ecuațiile de curgere (Navier-Stokes). Pentru geometrii simple, ecuațiile d. au putut fi rezolvate analitic.

D. unidirecțională, staționară, fără reacție chimică, în sisteme gazease. Fie un amestec bicomponent ($A + B$) care circulă peste suprafața plană a unui catalizator. Reacția decurge numai pe suprafața solidă, astfel că reacția și d. sînt decuplate. Componentul A este reactantul ce difuzează spre suprafața solidului, printr-un film gazos considerat stagnant. El este consumat, de exemplu într-o reacție de stoechiometric :



Produsul B difuzează de la suprafața solidă catalitică, prin film, spre curentul de gaz. Aplicarea aparatului matematic al d., descris anterior, conduce la următoarea expresie pentru dependența fracției molare y_A , de cota z , față de suprafața solidă :

$$y_A = 2 \left[1 - \left(1 - \frac{y_{A0}}{2} \right)^{1 - \frac{z}{\delta}} \right]$$

unde y_{A0} este fracția molară a componentului A la frontiera exterioră a filmului de gaz aderent catalizatorului, film de grosime δ .

D. peste un strat de gaz inert ilustrează sau aproximează în multe cazuri practice absorbția gaz-lichid, dacă între solubilitățile componentilor amestecului există o discrepanță notabilă. Unul sau mai mulți din acești componenți vor putea fi considerați inerți, pentru operația respectivă. Dacă A este substanța gazoasă solubilă și B, inertul, constituit într-un strat peste suprafața dizolvantului lichid, fracțiile molare calculate ale lui A și B sînt :

$$\frac{1 - y_A}{1 - y_{A1}} = \left(\frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}} \right)^{\frac{z - z_1}{z_2 - z_1}}$$

$$\frac{y_B}{y_{B1}} = \left(\frac{y_{B2}}{y_{B1}} \right)^{\frac{z - z_1}{z_2 - z_1}}$$

Aceste profile sînt trasate în fig. 3. Valoarea medie a fracției molare a componentului B, în ipotezele prezentate, este media logaritmică a concentrațiilor, la capetele traseului de d :

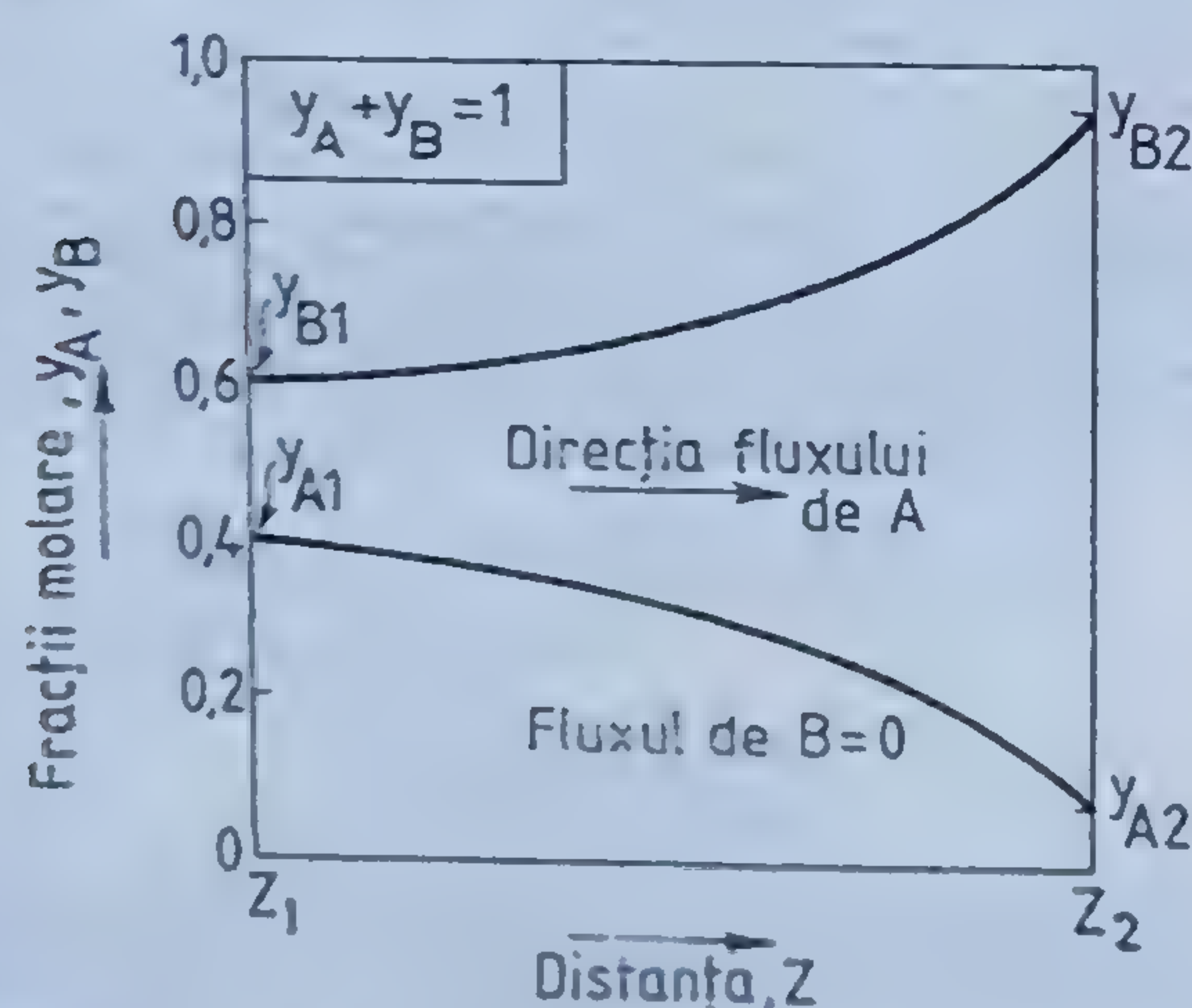


Fig. 3. Profile de concentrații la difuziunea moleculară peste un strat de gaz inert.

$$\bar{y}_B = \frac{y_{B2} - y_{B1}}{\ln \frac{y_{B2}}{y_{B1}}}$$

relație frecvent utilizată în calculele de dimensionare ale aparatelor de transfer de masă și întâlnită și în alte domenii ale ingineriei chimice (media logaritmică a diferențelor de temperatură, de exemplu).

D. echimolară în contracurent este prezentă în distilarea amestecurilor bicomponente, în ipoteza căldurilor de vaporizare egale ale constituenților amestecurilor. Profilele de concentrație sînt liniare (fig. 4) :

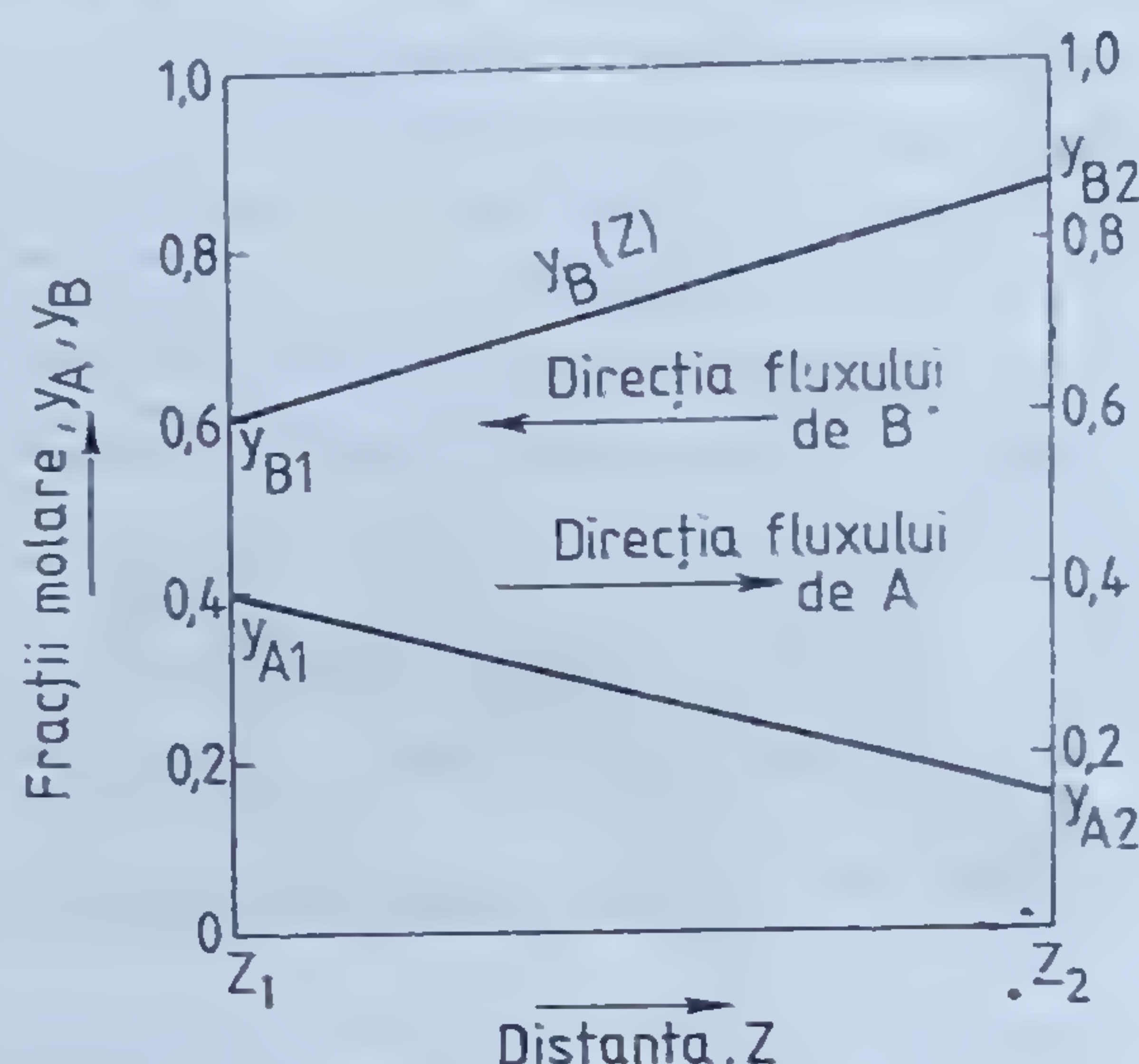


Fig. 4. Profile de concentrație la difuziunea echimolară în contracurent.

$$\frac{y_A - y_{A1}}{y_{A2} - y_{A1}} = \frac{z - z_1}{z_2 - z_1}$$

și analog pentru componentul B.

D. cu frontieră variabilă se referă, de exemplu, la vaporizarea, în timp, a unui compus A. Vaporii formați difuzează în stratul de inert (compus B) și sînt antrenati de curentul de B care circulă printr-o ramură atașată tubului ce conține lichidul A. Măsurarea nivelului compusului A lichid, în timp, poate fi corelată cu coeficientul de d. (metoda Winkelmann de determinare a acestui coeficient).

D. turbulentă însoțește curgerea turbulentă, caracterizată de fluctuații rapide și continue ale valorilor vitezelor, concentrațiilor, presiunilor, în fiecare punct al sistemului, în jurul unor valori medii :

$$w = \bar{w} + w'$$

$$C_A = \bar{C}_A + C'_A$$

$$p = \bar{p} + p'$$

Mediile acestor fluctuații sînt nule, $\bar{w}' = \bar{C}'_A = \bar{p}' = 0$, dar dispersiile lor, nu ; mărimile acestor dispersii dau o indicație despre intensitatea fenomenului de turbulență. O reprezentare drastic simplificată a transportului turbulent de substanță imaginează vortexuri (vîrtejuri, turbioane de mică dimensiuni), care se deplasează liniar, păstrîndu-și integritatea pe tot traseul (prin analogie cu deplasarea moleculelor din teoria molecular-cinetică a gazelor). Ele se ciocnesc și se dizolvă apoi în masa fluidă. Fluxului momentan de cantitate de mișcare, transportat de un vortex, i se adaugă un flux instantaneu de substanță. Fluxul turbulent de component A, pe direcția x , mediat în timp, este reprezentat analog legii lui Fick :

$$J_{A,T} = - D_T \frac{d\bar{C}_A}{dx}$$

în care D_T este difuzivitatea de turbulență, similară coeficientului de d. moleculară, dar considerabil mai mare ca valoare

$$D_T = \left[\frac{\overline{(\delta x)^2}}{2t} \right]$$

în care l este lungimea de amestec (lungimea Prandtl de turbulență), ce reprezintă lungimea traseului parcurs de un turbolențiu înainte de a se desintegra; există o corespondență calitativă între această mărime și liberul parcurs mijlociu al moleculelor. Realitatea fizică nu este însă atât de schematică. Transferul turbulent implică fluctuații haotice și permanente. Elementele de fluid, turbolențele nu se deplasează nici independent, nici instantaneu, nici rectiliniu. Ele nu-și păstrează integritatea nici un moment, sînt supuse nelăcetărilor în elocinzi, deformări, rotiri. Totuși, fiind ușor de reprezentat intuitiv, conceptul lungimii de amestec s-a dovedit productiv în toate mecanismele de transport turbulent. Există o lungime de amestec pentru transferul de moment, pentru transferul termic și pentru transferul de masă. Raportul dintre lungimea de amestec pentru d. turbulentă și pentru transferul de moment este de cca 1,4 (valoare experimentală determinată pentru d. turbulentă în gaze). Transportul turbulent este complicat și de prezența dispersiei axiale (pe direcția curgerii), care poate fi și ea cantitativ caracterizată de un coeficient similar difuzivității (coeficient de dispersie axială, D_L). Coeficientul D_L este, de obicei, superior ca valoare lui D_T . De asemenea, în sisteme multifazice se manifestă și turbulența interfacială datorată unor diferențe între mărimea și direcția vitezei fiecărei faze în zona interfeței, între densitățile fluidelor în contact. Variații în tensiunea superficială (cauzate de temperatură sau concentrație) induc apariția unor vîrtejuri interfaciale (efect Marangoni). Și aceste fluxuri turbulente depășesc, ca ordin de mărime, d. moleculară. Ecuațiile d. turbulente se obțin înlocuind în relațiile de conservare deja discutate, vitezele și concentrațiile cu valorile lor instantanee. Pentru o perioadă de timp suficient de mare se poate recurge la valori medii:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\bar{w}_x \bar{C}_A) + \frac{\partial}{\partial y} (\bar{w}_y \bar{C}_A) + \frac{\partial}{\partial z} (\bar{w}_z \bar{C}_A) + \\ + \frac{\partial}{\partial x} (\bar{w}_x' \bar{C}_A') + \frac{\partial}{\partial y} (\bar{w}_y' \bar{C}_A') + \frac{\partial}{\partial z} (\bar{w}_z' \bar{C}_A') = \\ = D_{AB} \nabla^2 \bar{C}_A + v_{RA} \end{aligned}$$

în care se pot introduce fluxurile turbulente:

$$\bar{w}_x' \bar{C}_A' = -D_T \frac{d \bar{C}_A}{dx}$$

și similar pentru celelalte direcții. Scrisă sub formă vectorială, relația finală este:

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} + \bar{w} \nabla \bar{C}_A = (D_{AB} + D_T) \nabla^2 \bar{C}_A + v_{RA}$$

ecuație, care, completată cu ecuațiile curgerii turbulente, eventual cu ecuațiile de transfer termic și, în orice caz, cu condițiile de univocitate, conduce, prin rezolvare, la cîmpul de concentrații din sistemul considerat. Practic, rezolvarea unei asemenea probleme este imposibilă. Și în cazul transferului de masă și-a dovedit, însă, utilitatea, conceptul stratului limită. Acesta concentrează întreaga variație de viteză, concentrație, temperatură din vecinătatea interfeței. Ecuațiile diferențiale de transfer se rezolvă numai pentru stratul limită, restul fluidului fiind caracterizat de proprietăți constante. Pentru teoriile legate de stratul limită și transferul convectiv, v. *Strat limită, Transfer de masă*. În cazul general al sistemelor nelazotermice, nelazobare, multicomponente, fluxul masic total al componentului i , $\bar{J}_{i,T}$ se obține însumind toate

fluxurile difuzionale existente în sistem și cunoscute ca d. Fick ($\bar{J}_{i,D}$: fluxul de d. moleculară), de gradient de presiune ($\bar{J}_{i,P}$: d. de presiune), de cîmpuri de forțe externe ($\bar{J}_{i,E}$: d. forțată) și de termodifuziune ($\bar{J}_{i,T}$):

$$\bar{J}_{i,T} = \bar{J}_{i,D} + \bar{J}_{i,P} + \bar{J}_{i,E} + \bar{J}_{i,T}$$

Ponderile termenilor din această sumă nu sînt egale și pot fi modificate. În cazul obișnuit, contribuția majoră la fluxul difuzional total este datorată d. moleculară (Fick). În sisteme nelazotermice, ultimul termen poate fi neglijat. În practică, cîmpuri de gradient combinate de viteză, concentrație, presiune, temperatură și în cîmpuri de forțe externe, comportarea sistemelor multicomponente devine foarte complicată. Ca și în termodinamica sistemelor ireversibile, fluxurile de moment, masă și căldură pot fi generate nu numai de tensiuni mecanice specifice fiecăruia și exprimate de legea lui Newton (pentru cantitatea de mișcare), de legea lui Fick (pentru concentrație) și de legea lui Fourier (pentru căldură). Fiecare gradient de proprietate își poate aduce contribuția în toate fluxurile. Această „cuplare” a fenomenelor impune numai ca perechile gradient-flux cuplate să fie descrise de tensiuni de același ordin sau care diferă între ei cu două unități. Fluxul termic poate fi generat de un gradient de concentrație (efect Dufour), de fluxul de substanță, de un gradient de temperatură (efect Soret). Pentru fiecare flux, proportionalitatea cu gradientul de proprietate implică definirea unui coeficient de transport (viscozitate cinematică, conductivitate termică, difuzivitate). Ar urma ca, pentru efectele Dufour și Soret, să fie necesară introducerea a doi noi coeficienți. Totuși, relațiile de reciprocitate ale lui Onsager stabilesc o corelație între cele două efecte, astfel că descrierea lor se face folosind un singur coeficient suplimentar, coeficientul de termodifuziune (coeficientul Soret). Contribuțiile fiecărui gradient la fluxul total de masă pot fi calculate cu următoarele relații, valabile pentru cazul general al sistemelor multicomponente.

— fluxul de d. moleculară:

$$\bar{J}_{i,D} = \frac{C^2}{RT} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij} \left[y_j \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial G_j}{\partial y_k} \right)_{T,P} - \frac{\partial G_i}{\partial y_j} \right]$$

— fluxul difuzional datorat gradientului de presiune:

$$\bar{J}_{i,P} = \frac{C^2}{RT} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij} \left[y_j M_i \left(\frac{V_j}{M_j} - \frac{1}{\rho} \right) - \frac{1}{\rho} \right] \frac{\partial P}{\partial x}$$

— fluxul de difuziune forțată:

$$\bar{J}_{i,E} = - \frac{C^2}{RT} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij} \left[y_j M_i \left(\bar{F}_j - \sum_{k=1}^n \frac{y_k}{\rho} \bar{F}_k \right) - \frac{1}{\rho} \right] \frac{\partial F_i}{\partial x}$$

— fluxul de termodifuziune:

$$\bar{J}_{i,T} = -D_{i,T} \nabla \ln T$$

În aceste relații, G_j este entalpia liberă parțială molară (potențialul liber Gibbs), V_j — volumul parțial molar, $\bar{F}_j$ — forța exterioră, M_i, M_j sînt mase moleculare și D_{ij}, D_{ji} — respectiv, coeficienți de d. moleculară (al perechii de concentrații i, j în amestecul n -component) și termodifuziune. Valabilitățile respectă următoarele relații:

$$D_{ij} = 0, \sum_{j=1}^n (M_i M_j D_{ij} + M_j M_i D_{ji}) = 0$$

$$\sum_{i=1}^n D_{i,T} = 0$$

În general, dacă numărul componenților din sistem este mai mare ca 2, $D_{12} \neq D_{21}$. Controlarea unora sau altora dintre fluxurile difuzionale a condus la un mare număr de metode de separare a amestecurilor multicomponente, cărora nu li se poate aplica una din metodele obișnuite.

D. termică sau termodifuziunea este un proces ireversibil prevăzut mai întâi teoretic de Enskog (1911) și Chapman (1912) și demonstrat experimental de Chapman și Dootson (1917). El constă în apariția unui flux de substanță generat de existența unui gradient termic (efect Soret). Fie o celulă paralelipipedică, cu pereții laterali perfect izolați termic, și cu fețele orizontale menținute la o diferență de temperatură. Se încălzește partea superioară, pentru a evita apariția unor curenți de convecție. Ținând seama că echilibrul mecanic este atins aproape instantaneu, și că timpul de relaxare al conductivității termice este mult mai redus față de cel al d., apare o variație de temperatură, pe verticală, înainte de a începe separarea difuzională a componenților amestecului. Constituentul cu masă moleculară mai mare se concentrează în partea inferioară a celulei, iar cel ușor, în partea superioară. Curenții de convecție au un efect favorabil asupra termodifuziunii. În fig. 5 se prezintă schița unei

D. prin pereți poroși. La trecerea unui gaz monocomponent printr-un perete perforat, dacă perforațiile sînt de ordinul unei zece din liberul parcurs mijlociu al moleculelor, frecvența cu care moleculele ajung și traversează obstacolul, depinde, conform teoriei maxwelliene, de inversul radicalului masei moleculare și de gradientul de presiune (menținut, în mod obișnuit la cca 1 bar). Dacă gazul este format din doi componenți, frecvențele de trecere a moleculelor constituenților diferă și devine posibilă o separare a lor. Și în acest caz eficiența separării este redusă, la o singură trecere. În fig. 6 se prezintă o instalație cu mai multe trepte, alcătuite, așa cum rezultă din figură, din una sau mai multe unități, conexe în paralel. Folosirea recirculărilor între trepte îmbunătățește randamentul separării. Principial, de o parte și de alta a punctului de alimentare apar secțiuni de epuizare (în care gazul se îmbogățește în component greu) și secțiuni de concentrare, în care crește conținutul de componenți ușori. Folosind aparate cu 25—50 de trepte, s-a reușit, pe această cale, separarea practică totală a izotopilor neonului și hidrogenului. În anii '40, metoda a fost folosită la concentrarea ^{235}U în amestecul natural de izotopi, în care acesta se găsește în proporție de numai 0,71%. S-a folosit o sare gazoasă de

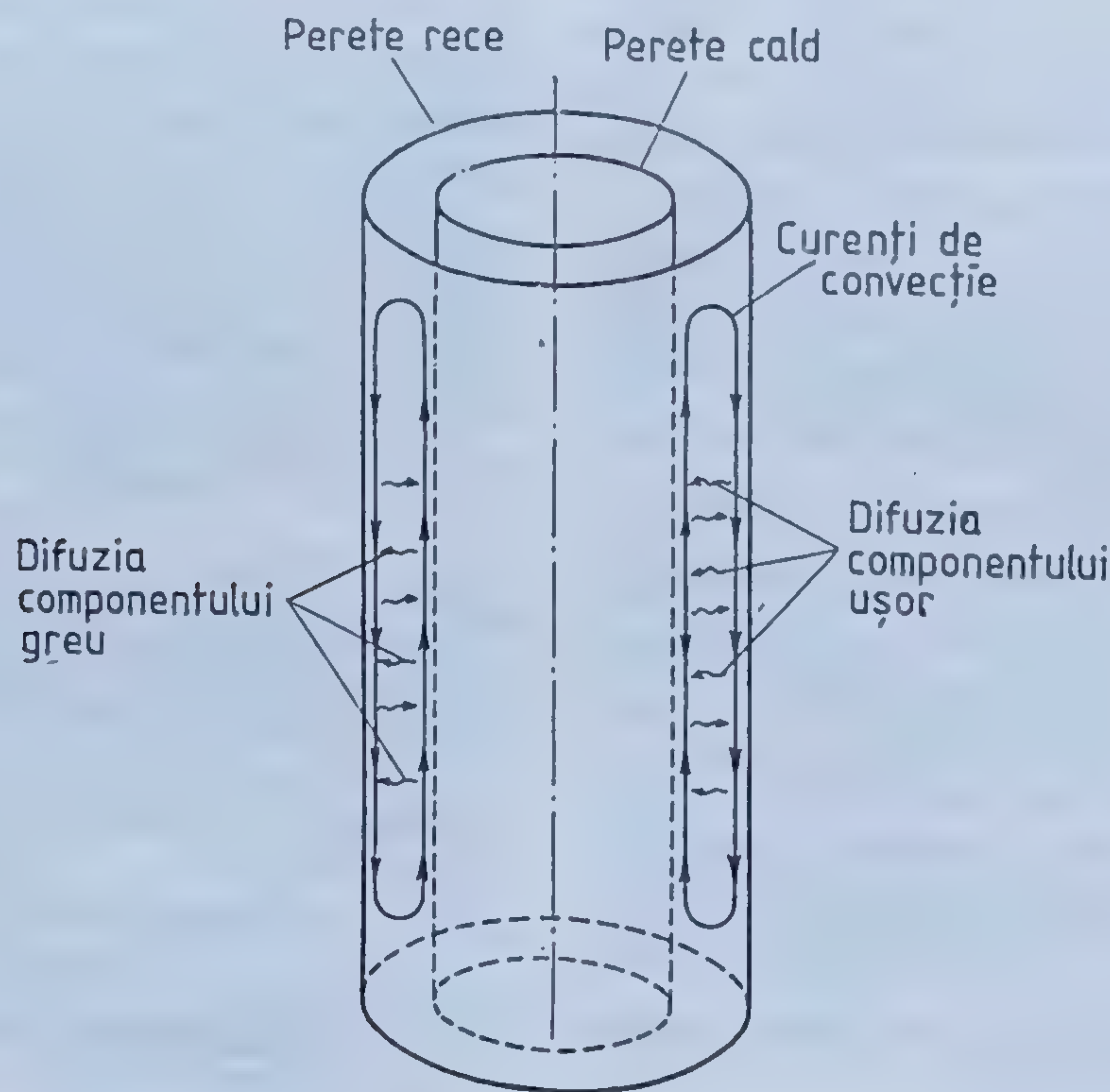


Fig. 5. Coloană de termodifuziune.

coloane de termodifuziune, aparat descris pentru prima dată de Clusius și Dickel (1939). Coloana este alcătuită dintr-un cilindru central fierbinte (înlocuit în alte sisteme cu un fir încălzit electric) și un cilindru coaxial exterior, rece. Diferențele de temperatură dintre cei doi pereți ating câteva sute de kelvini. Prin acest procedeu (care necesită consumuri energetice importante, dar care presupune aparate relativ compacte) s-a reușit separarea izotopilor clorului, neonului, uraniului, zincului, xenonului, carbonului, hidrogenului, kriptoniului, heliului etc. Raportul dintre coeficienții de termodifuziune și de d. moleculară are valori uzuale în domeniul $10^{-3} - 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pentru gaze și lichide. Eficiența separării este deci redusă, dar, economic, termodifuziunea devine favorabilă, în cazul izolării izotopilor, față de alte procedee (distilări, absorbție, adsorbție etc.).

uranu (UF_6). Pentru a obține 1 mol de produs bogat în $^{235}\text{UF}_6$, prin unitățile de separare sînt circulați cca 70 000 000 moli amestec. Frația ușoară (99% $^{235}\text{UF}_6$) și cea grea (0,1% $^{235}\text{UF}_6$) rezultă dintr-o instalație cu 4000 trepte și cu suprafața totală a membranelor de cca 1 ha. La vremea respectivă, instalația de separare consuma 10% din producția de energie electrică a S.U.A. Caracteristicile impuse membranelor constituie o considerabilă dificultate inginerască. Numărul de pori este de cca 10^{10} pe fiecare cm^2 , dimensiunea porilor fiind de ordinul 15 nm, iar căderea de presiune pe membrană nu depășește 1 bar.

D. de masă permite separarea datorită diferențelor dintre coeficienții de d. a mai multor substanțe într-un mediu gazos, ales corespunzător. (Se folosesc vapori de apă sau de alt compus, în care difuzează diferit componenții unui amestec.)

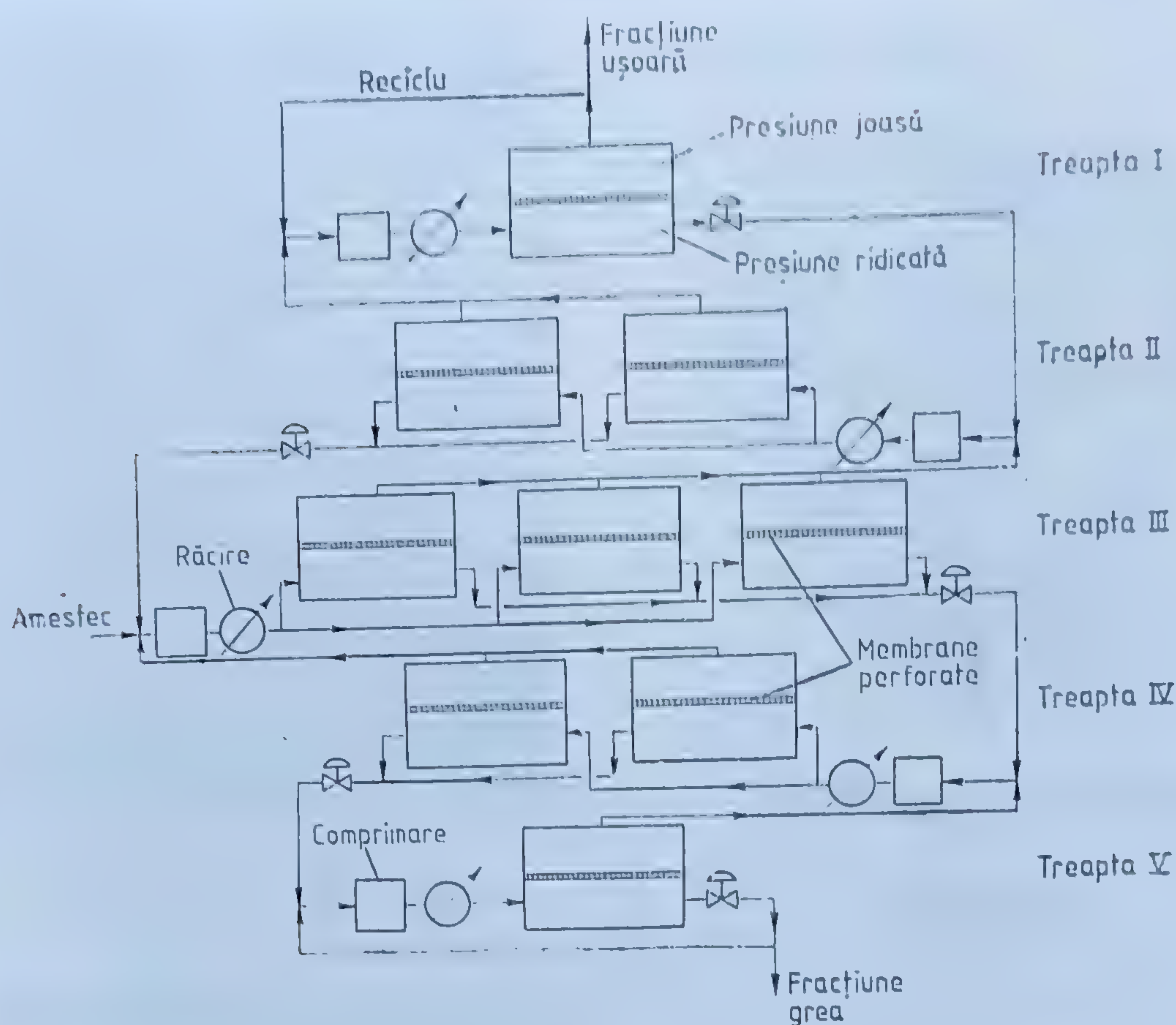


Fig. 6. Instalație cu 5 trepte pentru separare prin difuziune prin pereți poroși.

Schișa aparatului este prezentată în fig. 7. Prezența unui perete perforat reduce efectul de amestecare a curenților de

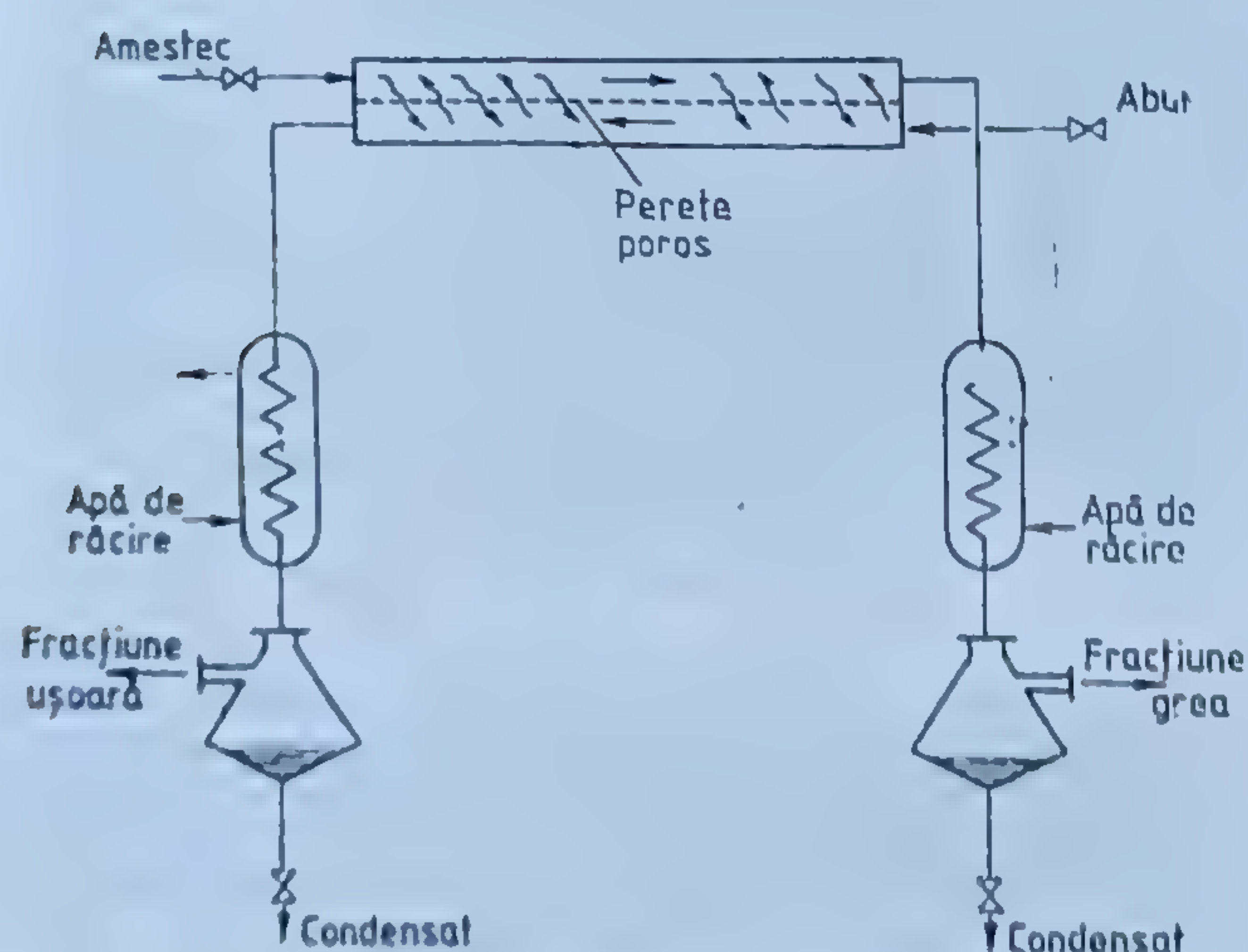


Fig. 7. Schema unei instalații pentru difuziunea de masă.

convecție. Ca urmare a vitezelor diferite de d. moleculară ale componentelor amestecului, condensul separat la cele două capete ale aparatului conține proporții diferite de compo-

nenți ușori și grei. Procedul poate fi îmbunătățit folosind mai multe trepte și recicluri. Se cunosc și procedee care elimină peretele poros (d. de spălare).

D. de presiune constă în inducerea unui gradient de presiune de valoare ridicată, în masa de amestec supusă separării. Se cunosc două procedee dezvoltate pe acest principiu. **Ultracentrifugarea** gazelor conduce la îmbogățirea zonei axiale în component ușor și creșterea, la peretele periferic, a concentrației componentului greu. Performanțele ultracentrifugelor cresc dacă se realizează o circulație a fracțiilor în contracurent, cu ajutorul unor pompe, al unui gradient termic sau al unor elemente fixe de dirijare a curenților, în tamburul centrifugei (centrifuga Zippe). Lungimea tamburului poate atinge 3 m, iar raza sa, valori între 4 și 22 cm. Vitezele atinse de elementele periferice sînt de ordinul a 420 m/s (tamburi din titan) și chiar 527 m/s (tamburi armați cu fibre de sticlă).

Jetul separator (Becker, 1958). Separarea este realizată la injectarea unui curent de gaz, cu viteză supersonică, într-o secțiune cu un profil special. Jetul urmează un traseu curb, la sfîrșitul căruia, porțiunea sa apropiată de centrul de rotație este mai bogată în component ușor, iar zona sa periferică, mai bogată în component greu. În fig. 8 se prezintă un sector din tamburul unui aparat de separare prin jet. Folosirea mai multor unități, conexe în paralel și serie, crește eficiența separării, caracterizată însă de consumuri energetice foarte mari. În ultimii ani, principiul jetului separator a fost folosit și în scheme de circulație asemănătoare celei prezentate în fig. 9. Jeturi venind din direcții opuse își schimbă cursul datorită ciocnirii lor. Ele trec „umăr la umăr” printr-un

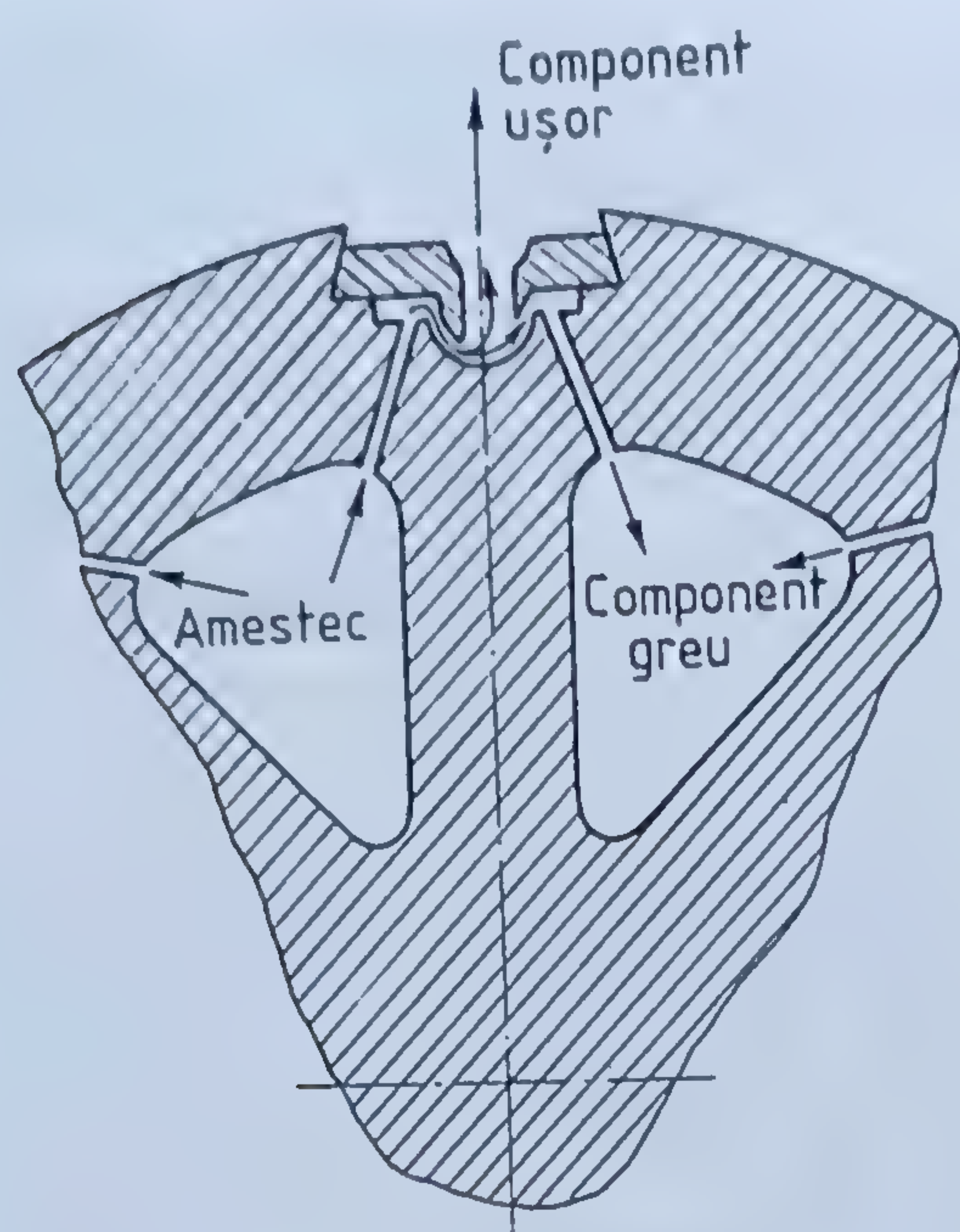


Fig. 8. Instalație de separare în jet.

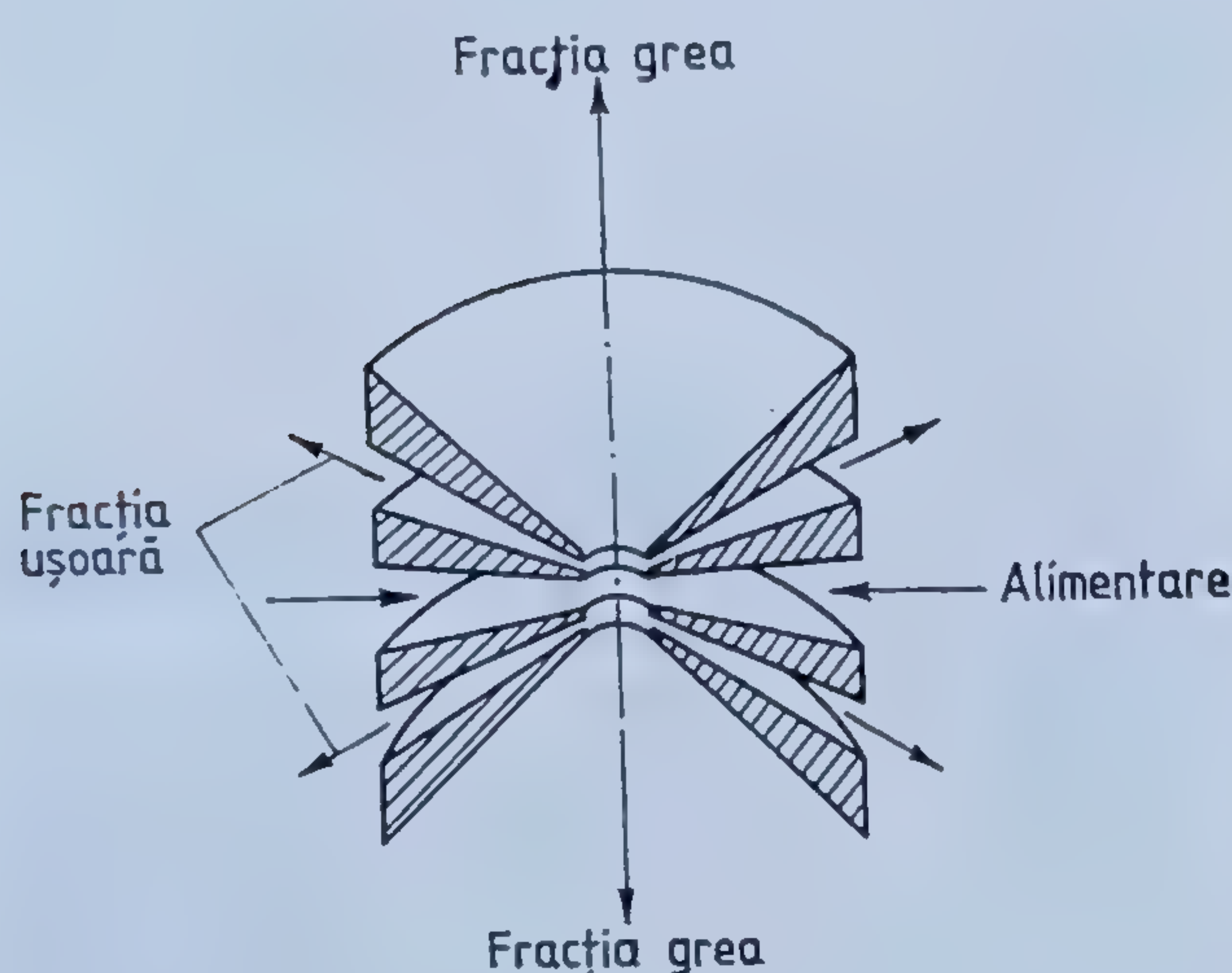


Fig. 9. Duză de separare cu jeturi opuse.

spațiu de o anumită formă, delimitat și de lame separatoare. Forțele centrifuge acționează cu precădere asupra moleculelor mai grele, care îmbogățesc fracția culeasă în axul duzei, iar moleculele ușoare se acumulează în fluxurile periferice.

Procesele difuzionale interfațale stau la baza unui mare număr de operații unitare de transfer de masă, larg utilizate în tehnologia chimică. Tabelul 4 încearcă o sistematizare a acestor operații. V. Transfer de masă.

Bibl.: Bird, R. B., Stewart, W. E. și Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960; Treybal, R. E., *Mass Transfer Operations*, McGraw-Hill, New York, 1968; Floarea, O., Dima, R., *Procese de transfer de masă și utilaje speciale*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984; Bratu, Em. A., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. 3, Ed. Tehnică, București, 1985.

DIFUZIUNEA LUMINII, fenomen care apare atunci când un fascicul de lumină traversează o dispersie coloidală (v. *Disperse, sisteme ~, Coloidi*); o parte a luminii incidente poate fi absorbită și o altă parte este totdeauna difuzată.

Difuzia luminii rezidă în faptul că luminii incidente îi este asociat un câmp electric care induce oscilații periodice ale norilor electronici ai atomilor din mediul material dat, aceștia devenind „surse secundare” ce radiază lumină difuzată. Toate sistemele difuzează lumina într-o anumită măsură, inclusiv sistemele omogene, cum sînt lichidele pure sau gazele; în acest caz d. l. se explică prin fluctuațiile de densitate care perturbă omogenitatea mediului. Fenomenul este însă pregnant (efect Tyndall) la dispersiile coloidale în care particulele au indicii de refracție diferit de cel al mediului de dispersie — sisteme neomogene din punct de vedere optic. Astfel se explică turbiditatea pronunțată a multor emulsii și suspensii la lumina obișnuită a zilei. Proiectînd un fascicul de lumină printr-o dispersie coloidală și privind perpendicular pe direcția incidentă, drumul fasciculului devine vizibil. Pe acest fapt se bazează funcționarea *ultramicroscopului*, fiecare punct luminos apărut în „cîmpul întunecat” al aparatului indicînd prezența unei particule coloidale. *Nefelometria* este o altă metodă de studiu al sistemelor disperse în care se evaluează lumina difuzată. Intensitatea, polarizarea și distribuția unghiulară a luminii difuzate de un sistem dispers depind de dimensiunile, forma și concentrația particulelor difuzante. Dacă dimensiunea particulelor (sferice) este mică în comparație cu lungimea de undă a luminii, și ele nu absorb lumina (sînt incolore), intensitatea luminii difuzate I_d este, după Rayleigh :

$$I_d = I_0 \frac{9\pi^2}{2R^3} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{n_2 v^2}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \varphi), \quad (1)$$

unde I_0 reprezintă intensitatea luminii incidente, R — distanța la care se face observarea, φ — unghiul dintre direcția de observare și cea incidentă, n_2 — numărul de particule din unitatea de volum a sistemului, v — volumul fiecărei particule, n_1 , n_2 — indicii de refracție al fazei disperse, respectiv al mediului și λ — lungimea de undă a luminii. Printre altele, ecuația (1). $I_d = \text{const.} \cdot \lambda^{-4}$, explică faptul că lumina difuzată este bogată în radiații cu mică lungime de undă (albăstre), dacă lumina incidentă este albă (cazul culorii cerului). Este de notat că simultan cu d. l. poate avea loc și absorbția acesteia, sistemul căpătînd culoarea radiațiilor neabsorbite. Pe de altă parte, la difuziune, dacă lumina incidentă este albă, cea difuzată este albastruie și, în consecință, lumina transmisă este roșietic-portocalie (de exemplu : culoarea cerului la răsăritul și apusul soarelui, cînd se observă lumina ce străbate atmosfera și nu cea difuzată). Astfel, datorită difuziei luminii apare o colorație deplasată spre regiunile roșii ale spectrului ; se spune că este o absorbție fictivă a luminii. Dacă se notează cu K coeficientul molar de absorbție reală a luminii și cu K' cel al absorbției fictive, legea lui Lambert-Beer devine :

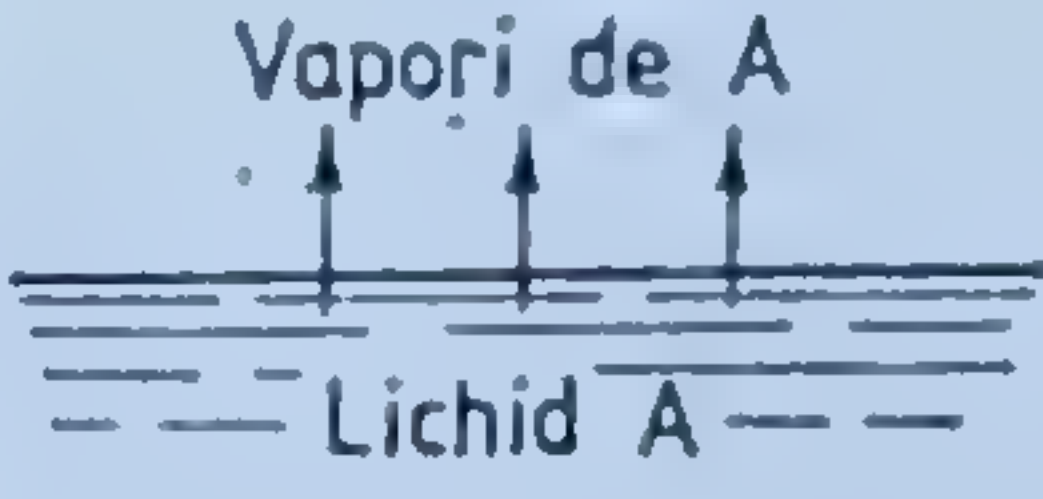
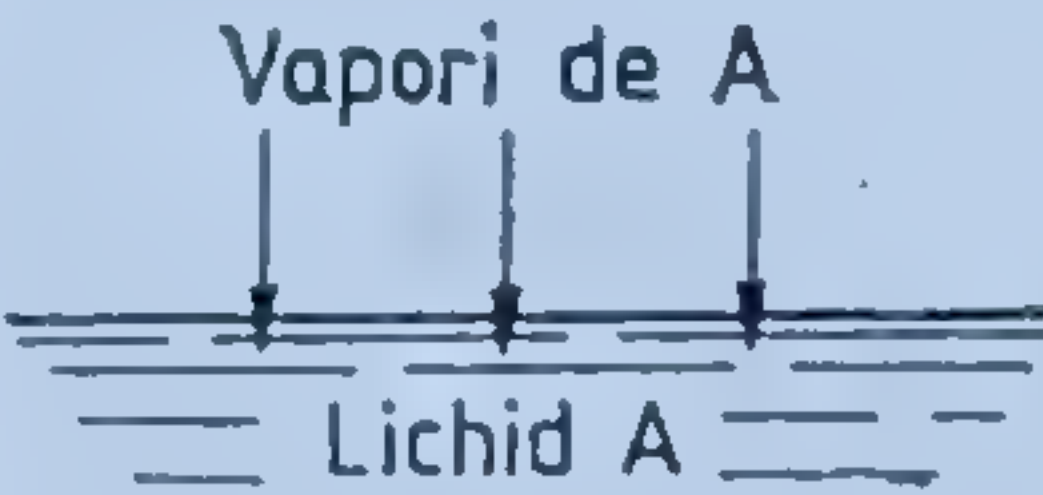
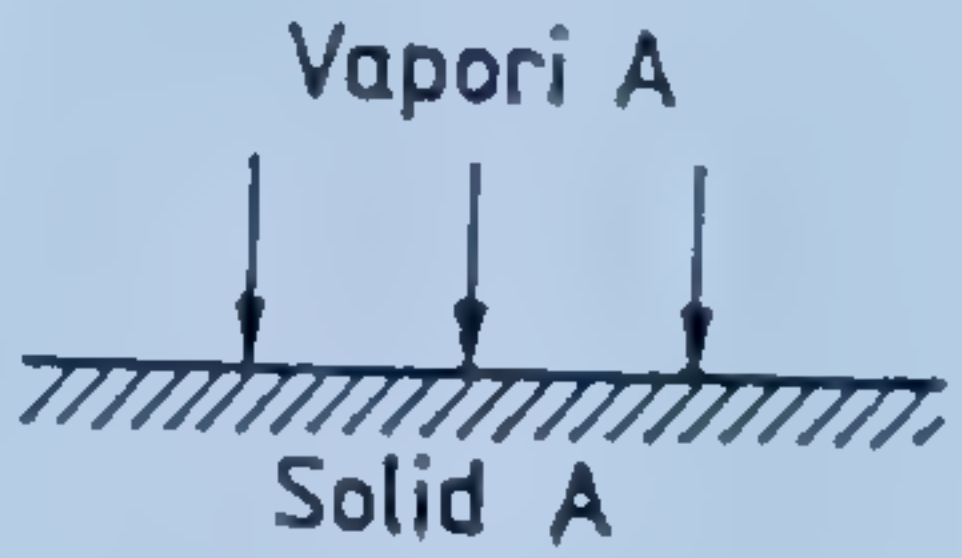
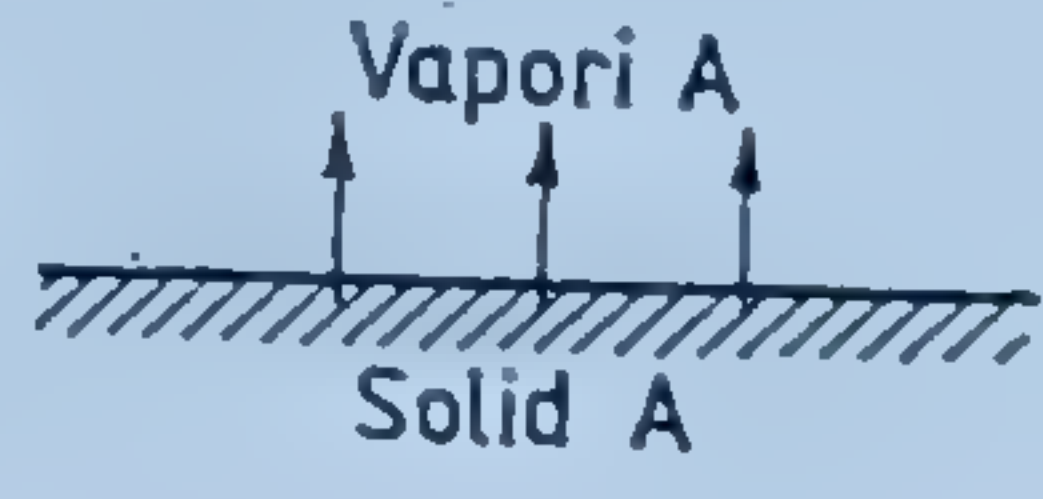
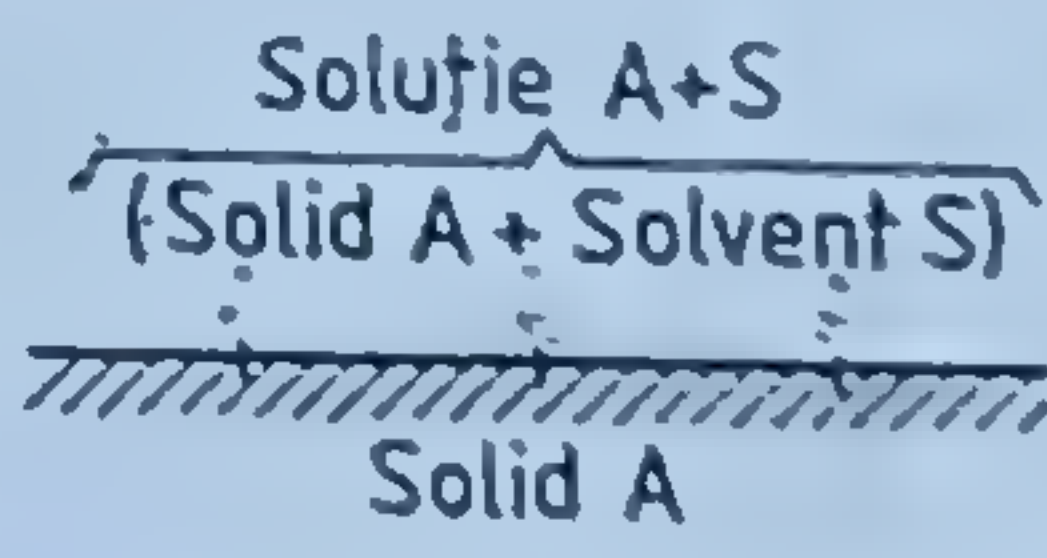
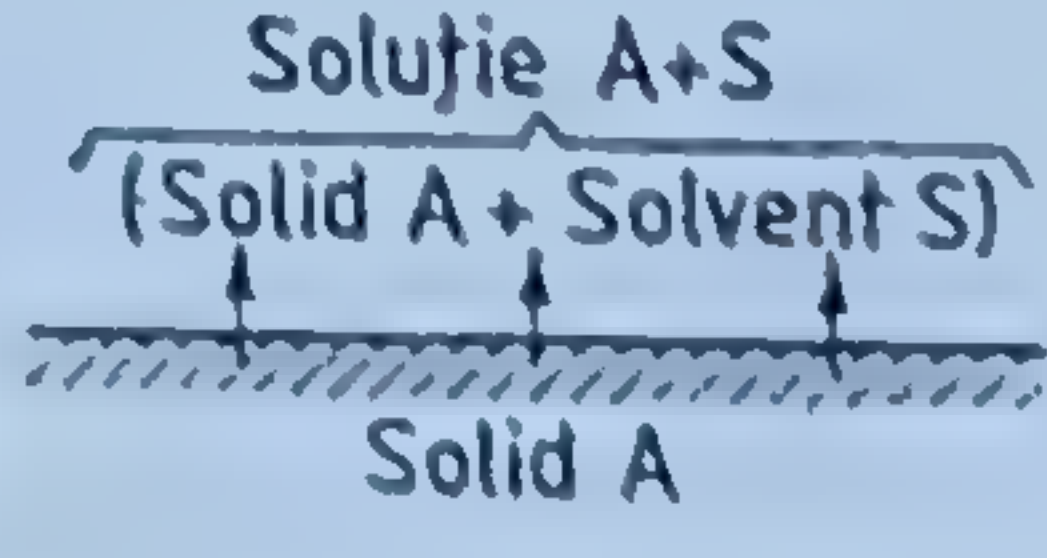
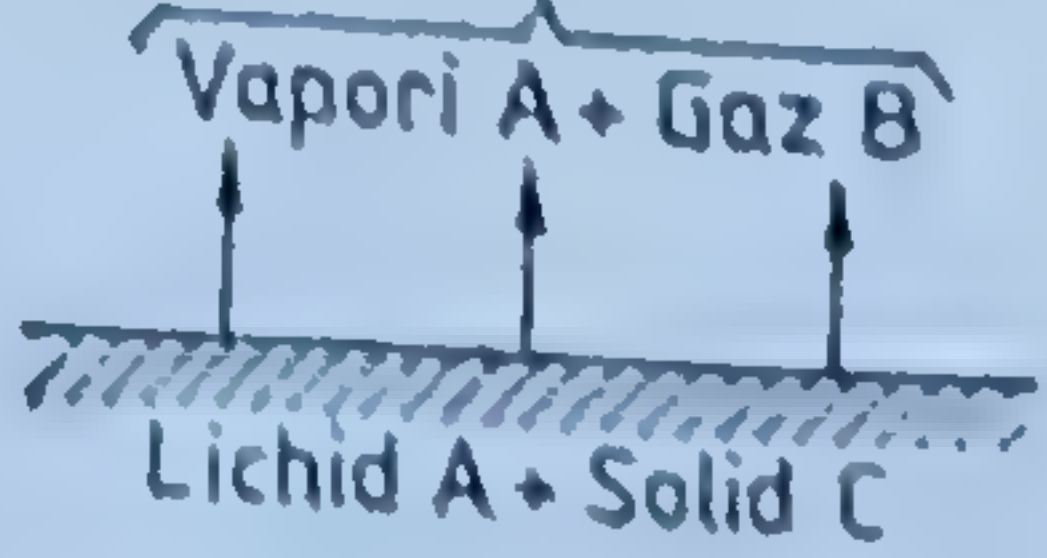
$$I_t = I_0 \exp [-(K + K')cx], \quad (2)$$

unde I_t este intensitatea luminii transmise după traversarea unui strat de grosime x , iar c — concentrația molară a solvutului. În cazul în care particulele difuzante sînt relativ mari, dar diferența indiciilor de refracție este redusă, teoria fenomenului a fost dată de Debye; dacă și diferența indiciilor de refracție este semnificativă, este cazul difuziei Mie.

Bibl.: Sheludko, A., *Colloid Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1966; Chifu, E., *Chimie coloidală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969; Voyutski, S., *Colloid Chemistry*, Mir Publ., Moskva, 1978; Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1980.

Tabelul 4

Schema principalelor operații unitare de transfer de masă interfașie

Nr. crt.	Operația unitară	Numărul compo- nenților	Fazele sistemului	Schema operației
1	Vaporizare	1	V-L	
2	Condensare	1	V-L	
3	Sublimare	1	V-S	
4	Desublimare	1	V-S	
5	Cristalizare	2	L-S	
6	Dizolvare	2	L-S	
7	Uscare	3	G - Solid umed	

Tabelul 4 (continuare)

Nr. crt.	Operația unitară	Numărul compo- nenților	Fazele sistemului	Schema operației
8	Absorbție	3	G-L	
9	Distilare — rectificare	2	V-L	
10	Desorbție	3	G-L	
11	Absorbție cu reac- ție chimică	3	G-L	
12	Extracție	3	L-L	
13	Adsorbție	3	G-S sau L-S	

S denotă faza solidă; G denotă faza gazoasă;
L denotă faza lichidă; V denotă vaporii.

DIHALOGENURI, combinații chimice ale halogenilor cu elementele nemetale de tipul EX_2 sau cu elementele metale de tipul MX_2 .

D. elementelor nemetalee, EX_2 ; $E = S, Se, Te, Kr, Xe$. Structura d. este foarte diferită. **D. de sulf SX_2** ; $X = F, Cl$ și probabil la fel cele de seleniu și telur, deși aparent au structură angulară, în realitate posedând doi orbitali ocupați cu câte doi electroni neparticipanți, aparțin structurilor pseudo-tetraedrice cu hibridizare sp^3 (fig. 1). În favoarea acestui

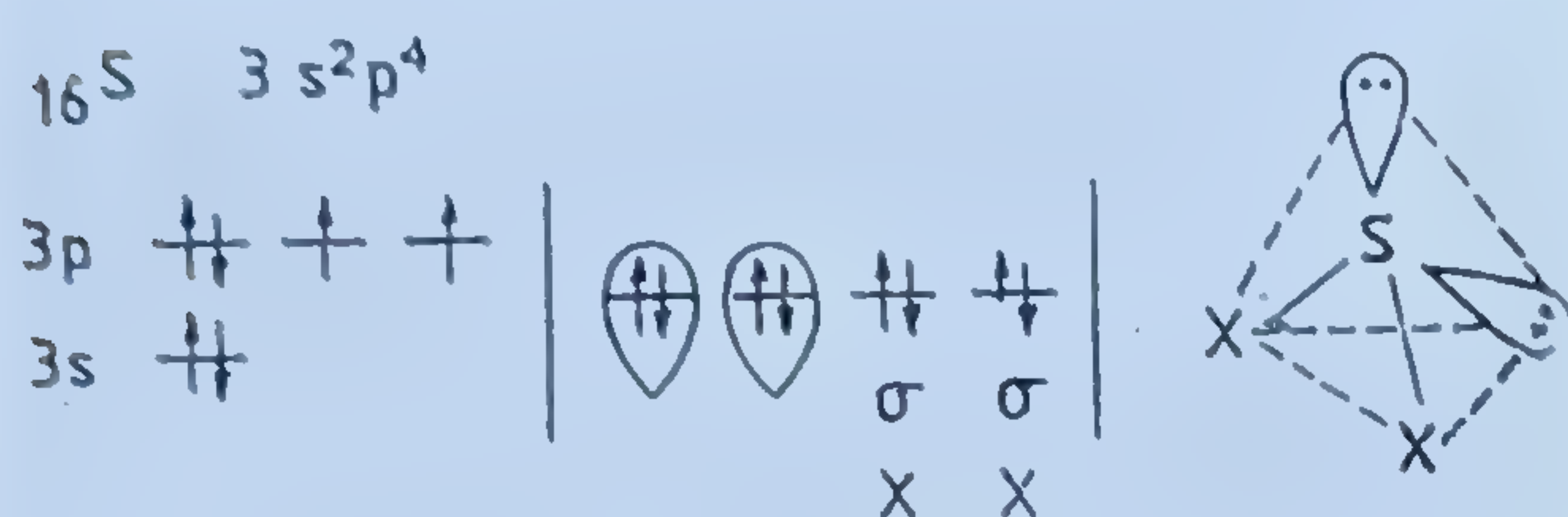


Fig. 1. Formarea și structura dihalogenurilor de sulf.

structuri pledează valoarea unghiului $X-S-X$ de $109,28^\circ$. **D. de xenon, XeF_2** , are o structură cu legături σ realizate între orbitalii $5p$ ai xenonului și orbitalii $2p$ ai fluorului (fig. 2),

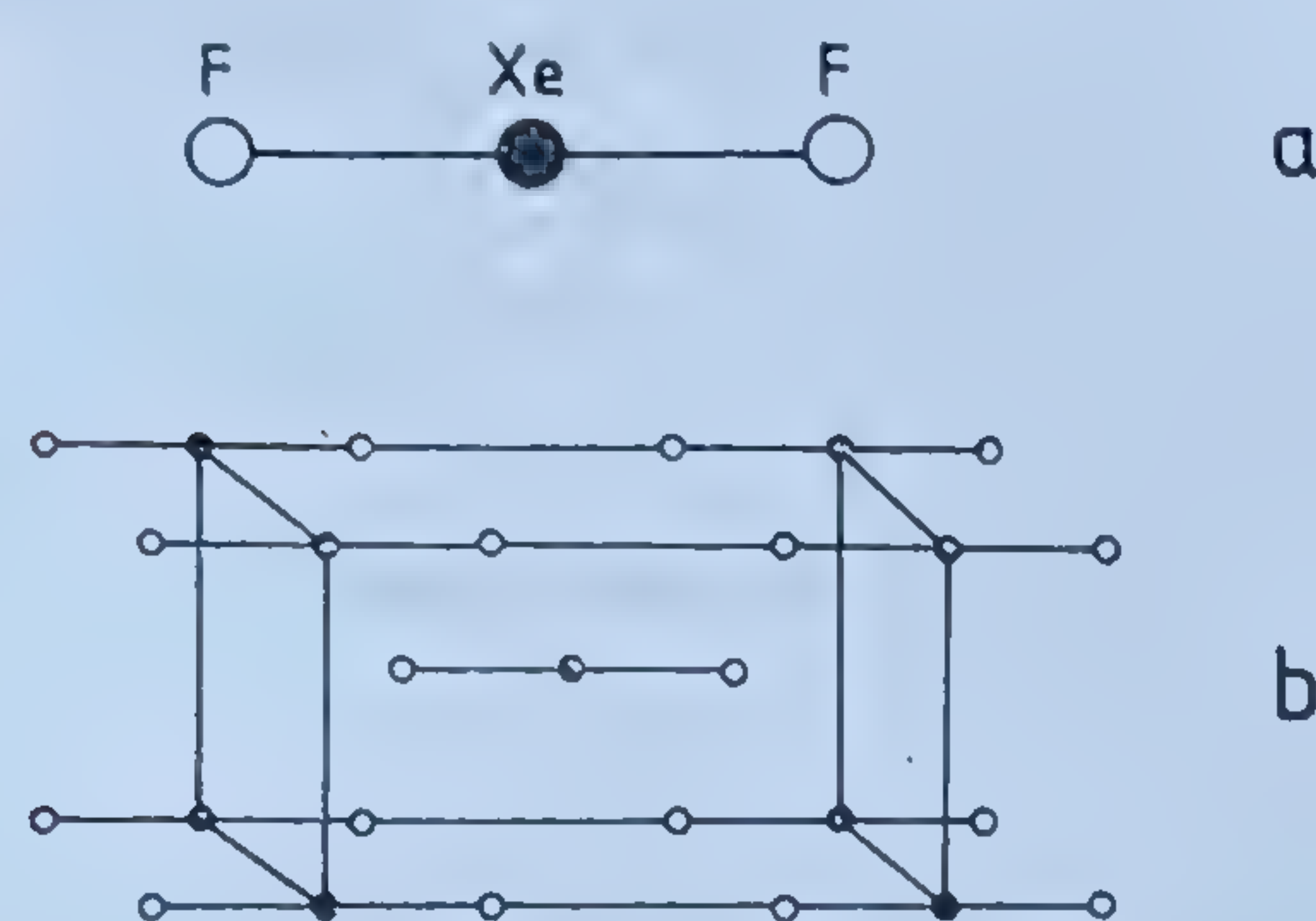


Fig. 2. Structura moleculei de XeF_2 (a) și a rețelei tetragonale moleculare (b).

asemănătoare cu a ionului ICl_2^- . Cristalizează în rețele tetragonale. **D. de sulf, SF_2 și SCl_2** , compuși cu legături covalente în condiții normale se prezintă sub formă de gaz incolor (SF_2), respectiv lichid roșu-bordo (SCl_2). Cel mai important este SCl_2 , ușor disociabil și polimerizabil, cu proprietatea de a hidroliza cu apa, trecând în HCl , $H_2S_2O_5$ și S liber. **D. de seleniu, SeX_2** ; $X = Cl, Br$, în soluție disociază total în Se_2X_2 și X_2 . **D. de telur TeX_2** , substanțe solide, se descompun hidrolitic pe baza unui proces de disproporționare:



aceștia putând reacționa cu hidracizi ai halogenilor spre a forma complecși de tipul $H_2[TeX_4]$ și $H_2[TeX_6]$. Difluorura de kripton KrF_2 , cristale incolore, sublimază în vid la $-40^\circ C$ prin descompunere, iar difluorura de xenon, XeF_2 , cristale tetragonale, incolore cu p.t. $140^\circ C$, reacționează lent cu apa avînd caracter ionic, violent cu alcoolul metilic și hidroxizii alcalini. Recent a fost sintetizată și difluorura de radon, RnF_2 . **D. de sulf, seleniu și telur** se prepară prin sinteză directă din elemente. **D. gazelor rare KrF_2 și XeF_2**

rezultă prin răcirea unui amestec de $F_2 : Kr : Xe = 1 : 70 : 220$ la $-254^\circ C$, respectiv de $F_2 : Xe = 4 : 1$ la $-50^\circ C$ în tub de metal.

D. metalelor din grupele principale, MX_2 ; $M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, In(II), Ga(II), Ge(II), Sn(II), Pb(II), Bi(II)$ și $Po(II)$.

— **D. de beriliu BeX_2** se deosebesc în comportări față de celelalte halogenuri ale metalelor alcalino-pămîntoase, amintind întru totul pe cele de aluminiu, cu proprietatea de a hidroliza în mediu apos. Fluorura de beriliu BeF_2 , substanță amorfă sau cristalină incoloră, cu rețea tetragonală, este una din puținele fluoruri metalice care, în soluție din cauza legăturilor parțial covalente, nu ionizează complet. Higroscopică și foarte ușor solubilă în apă, are proprietatea de a forma săruri duble de tipul $BeF_2 \cdot 2MIF \cdot 6H_2O$; $M^I = Li, Na, Ti, NH_4$ și $BeF_2 \cdot M^{II}F_2 \cdot 6H_2O$; $M^{II} = Ca, Ba$. Clorura de beriliu $(BeCl_2)_n$, substanță solidă, structural se compune din grupuri tetraedrice, fiind un polimer în lanț, în care planurile adiacente sînt perpendiculare unele pe altele (v. *Beriliu*). Existența unor legături covalente în acest compus este atestată și de faptul că se dizolvă în benzen. În stare de vapori ($488^\circ C$), compusul are o structură liniară $Cl-Be-Cl$. **D. de beriliu BeX_2** ; $X = Cl, Br, I$, prin evaporarea soluțiilor apoase, depun tetrahidrați, substanțe cristaline de forma $[Be(H_2O)_4]X_2$.

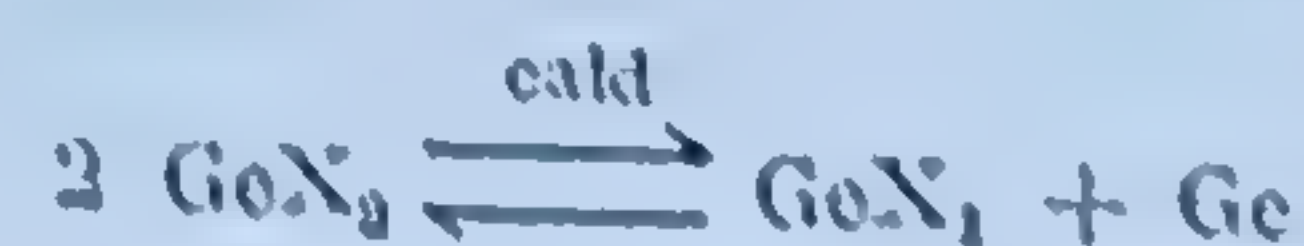
— **D. de magneziu, calciu, stronțiu, bariu și radiu**, atît în stare cristalină, cît și în soluție, se comportă ca substanțe ionice. Structural, fluorurile lor cristalizează în rețeaua fluorinei, cu excepția MgF_2 cu rețea de tip rutil. Clorurile de Ca și Ba , bromurile de Sr, Ba și iodura de Ba , cristalizează în rețele rombigice. Bromura și iodura de Mg , precum și iodura de Ca au rețele stratificate de tipul CdI_2 , iar $MgCl_2$ rețea rombigă de tipul $CdCl_2$. Aceste d. sînt substanțe albe sau incolore, în majoritatea cazurilor cu apă de cristalizare, multe dintre ele fiind deliquescente ($CaCl_2, BeBr_2, MgBr_2, CaBr_2, MgI_2, CaI_2$). Clorurile, bromurile și iodurile ușor solubile în apă, se deosebesc de fluoruri, combinații greu solubile. Punctele de topire variază între $402^\circ C$ (SrI_2) și $1360^\circ C$ (CaF_2), iar punctele de fierbere între $520^\circ C$ ($BeBr_2$) și $2239^\circ C$ (MgF_2). Bromura și iodura de Sr prin încălzire peste temperaturile de topire se descompun, iar fluorura de calciu devine luminiscentă.

— **D. de galii și indiu** au proprietatea de a disproporționa în contact cu apa:



$GaCl_3$ și $InCl_3$ sînt substanțe cristaline, albe sau incolore, deliquescente, iar $InBr_3$ de culoare galben-deschis, sublimază la $632^\circ C$.

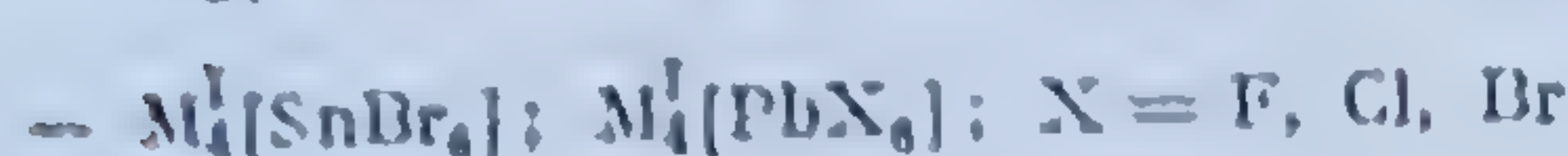
— **D. de germaniu, staniu și plumb** cristalizează în rețele rombigice ($SnCl_2, SnBr_2, \alpha-PbF_2, PbCl_2, PbBr_2$), monocline (SnF_2, SnI_2), hexagonale de tip CdI_2 (GeI_2, PbI_2) sau cubică în cazul $\beta-PbF_2$. Majoritatea acestor d. sînt substanțe albe sau incolore cu excepția $SnBr_2$ și GeI_2 de culoare galben-deschis, SnI_2 galben-roșu și PbI_2 cu proprietatea de a-și schimba culoarea de la galben la roșu cărămiziu-brun la încălzire, redevenind galbenă prin răcire (fenomen de termocromie). **D. de plumb și iodura de staniu, SnI_2** , se dovedesc puțin solubile în apă rece, dar mai solubile la cald. Spre deosebire de $GeF_2, SnF_2, SnBr_2$ și GeI_2 solubile în apă, $GeCl_2, SnCl_2$ și $GeBr_2$ se descompun în contact cu apa. Prin încălzire d. de germaniu disproporționează:



Monomeri în stare gazoasă, d. de plumb și staniu au o structură angulară a căror valoare în legăturile de tipul $Br-Pb-Br$ este de 80° , iar în cazul $Cl-Sn-Cl$ $< 120^\circ$. Iodura de plumb se dizolvă în soluții de KI rezultînd complecși de forma $K_2[PbI_4]$. Dealtfel, aceasta este o proprietate mai generală

DIIALOGENURI

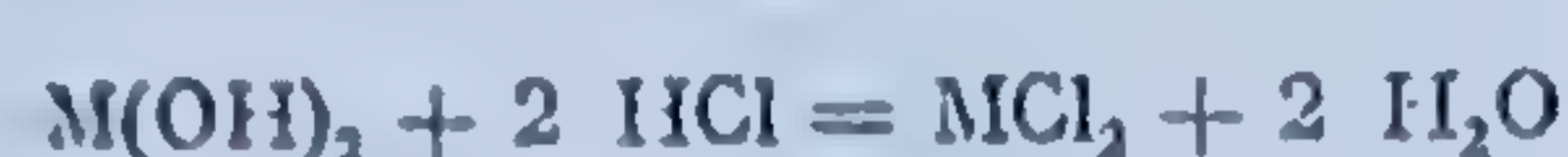
a d. de Ge, Sn și Pb de a reacționa cu halogenurile alcaline spre a da acidocomplecși de tipul:



Prepararea acestor d. se poate face prin tratarea metalelor cu hidracizi corespunzători conform reacției:



sau prin acțiunea acizilor halogenați asupra oxidilor, hidroxiilor, carbonaților sau altor combinații. De exemplu:



D. metalelor tranzitionale, MX_2 ; $M = Ti, Zr, Hf, Ln, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Zn, Cd, Hg$.

— D. de titan, zirconiu și hafniu sînt substanțe pulverulente, colorate în brun sau negru. D. de titan $TiCl_2$ cristalizează hexagonal (tip CdI_2). Diclorura și diiodura de titan au proprietăți deliquescente. La temperaturi ridicate, d. acestor elemente disproporționează conform reacției generale:



$TiCl_2$ sublimază la $677^\circ C$ în atmosferă de hidrogen, iar $ZrCl_2$, ZrI_2 și $HfBr_2$ se descompun la încălzire la $350^\circ C$, în aer fiind spontan inflamabile ($TiCl_2$, $HfBr_2$) sau ard prin încălzire ($ZrBr_2$). Solubile în apă, alcool și acizi, descompun soluțiile apoase cu degajare de hidrogen, datorită caracterului reducător. Acest caracter este observabil și în alte reacții, cum ar fi cele cu $HgCl_2$, $TiCl_4$ etc.:

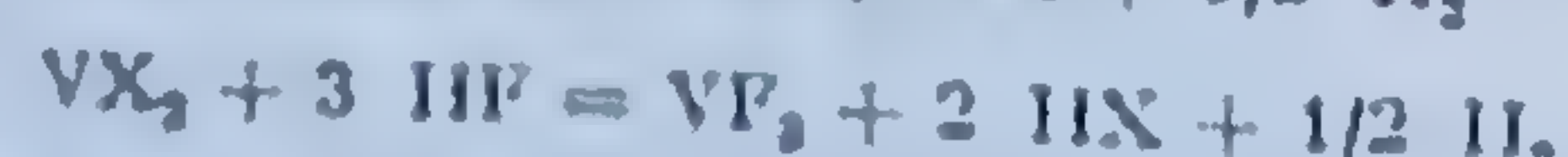


— D. unor lantanoides (Nd, Sm, Eu, Tm și Yb), cu excepția fluorurilor, sînt solubile în apă și acizi minerali diluați, avînd caracter atît de puternic reducător, încît cu apa reacționează cu degajare de hidrogen:



Mai ales compușii de Nd și Tm foarte nestabili, reacționează violent cu apa. În general, d. de Sm sînt colorate în brun-închis, iar cele de Yb în verde-galben, stabilitatea lor descrescînd în ordinea: $Eu^{2+} > Yb^{2+} > Sm^{2+} > Nd^{2+}$, Tm^{2+} .

— D. de vanadiu VX_2 , cristale violet (VF_2 , VI_2), galben-brun (VBr_2) sau verde (VCl_2). Diclorura de vanadiu VCl_2 cristalizează în rețea hexagonală de CdI_2 , diiodura sublimază la $927^\circ C$ în vid, iar în aer se transformă la $500^\circ C$ în V_2O_5 . În aer, apă sau atmosferă de H_2 , d. de vanadiu, substanțe reducătoare, se oxidează conform reacțiilor generale:



Caracterul reducător este bine ilustrat și de reacția cu $SnCl_2$, din care rezultă staniu metalic:



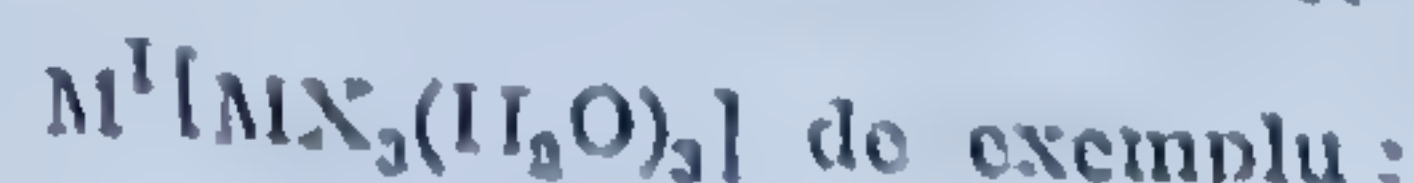
— D. de crom se cunosc sub forma unor substanțe cristaline, albe, verzi sau galben-brune, difluorura fiind cristalizată în rețea tetragonală de tip rutil, iar bromura în rețea hexagonală. Diclorura și diiodura au proprietăți higroscopice. Cu excepția difluorurii, celelalte d. sînt ușor solubile în apă și alcool. Diiodura distilă în vid, iar la $500^\circ C$ disociază. Tratate cu amoniac, îl absorb transformîndu-se în ammine de forma $[Cr(NH_3)_6]X_2$; $X = Cl, Br, I$. Au caracter reducător.

— D. de mangan, tehniciu și reniu. Dintre acestea, d. de tehniciu și reniu au stabilitate mică, neputînd fi comparată cu a manganului. Structural MnF_2 este tetragonală (tip rutil), $MnCl_2$ și $MnBr_2$ romboedrice (tip $CdCl_2$), iar MnI_2 hexagonală stratificată (tip CdI_2). Cu excepția MnF_2 , greu solubilă în apă, sub acțiunea căreia se descompune hidrolitic la oxifluorură, celelalte se dizolvă ușor în apă rezultînd soluții colorate în roz deschis. Din soluții apoase separă cristalo-hidrați $MnX_2 \cdot nH_2O$ cu $n = 4$ în cazul MnF_2 , $n = 6, 4, 2$, pentru $MnCl_2$ și $n = 8, 6, 4, 2, 1$ în cazul MnI_2 . Cristalo-hidrații au stabilitate redusă, prin încălzire deshidratîndu-se treptat. Stabile față de oxigenul din aer, în stare uscată și în soluții acide, MnX_2 se oxidează în soluții bazice. Pentru oxidarea soluțiilor acide au nevoie de oxidanți puternici (ozon, persulfati etc.). Soluțiile neutre prin încălzire separă un precipitat de MnO_2 ca rezultat al oxidării $Mn(OH)_2$ bază slabă, produs prin hidroliza MnX_2 în apă. Tratate cu halogenuri alcaline sau de amoniu formează compuși de tipul: $M^I[MnX_3]$; $X = Cl, F$; $M^I_2[MnX_4]$ și $M^I_4[MnX_6]$; $X = F, Cl, Br$ de culoare roz și stabilitate redusă.

— D. de fier, cobalt și nichel se aseamănă cu cele de mangan și zinc. Difluorurile cristalizează în sistemul tetragonal (tip rutil), diclorurile în rețele romboedrice stratificate (tip $CdCl_2$), iar dibromurile și diiodurile, cu excepția $NiBr_2$ și NiI_2 de asemenea romboedrice, sînt hexagonale stratificate (tip CdI_2). D. din triada fierului sînt solubile în apă, cu excepția $FeCl_2$ și $NiCl_2$ cu o solubilitate mai mică, comparabilă cu a difluorurilor în alcool. $FeCl_2$, $NiBr_2$ și NiI_2 au proprietăți deliquescente. Din apă separă numeroși cristalo-hidrați cu un număr variabil de molecule de apă:

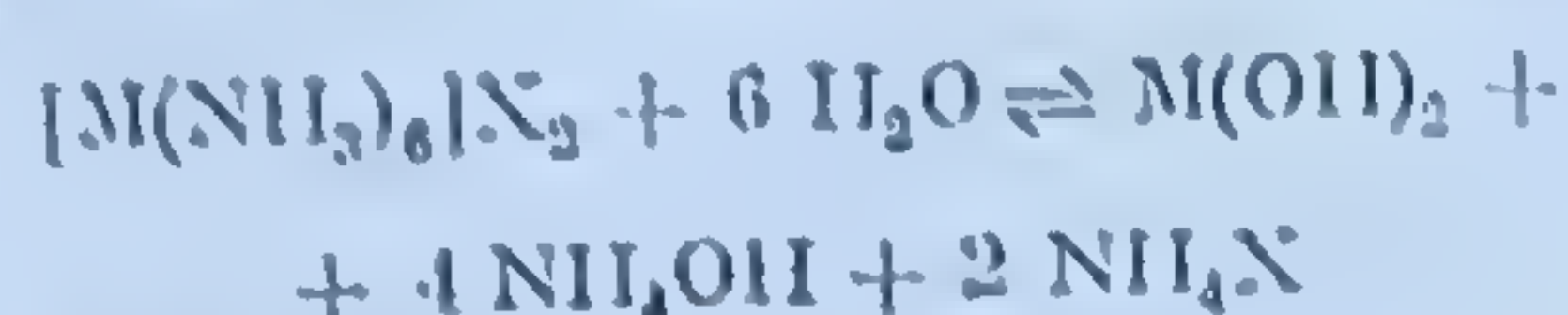


Derivații cu 6 și 4 molecule de apă, de fapt, pot fi considerați compuși coordinativi de forma: $[M(H_2O)_6]X_2$ și $[MX_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$. În soluții apoase diluate, aceste d. disociază, iar cationii se hidratează fiind prezenți: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ slab-verde, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ roz și $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ verde. Diclorura de cobalt, $CoCl_2$, anhidră prezintă fenomenul de izomerie de hidratare (v. Izomeria compușilor coordinativi). D. din triada fierului se remarcă prin proprietatea de a forma compuși coordinativi, printre care un loc important îl ocupă cei de tipul:



D. de fier, cobalt și nichel reacționează cu amoniacul, în atmosferă inertă la cobalt, rezultînd hexammine de tipul

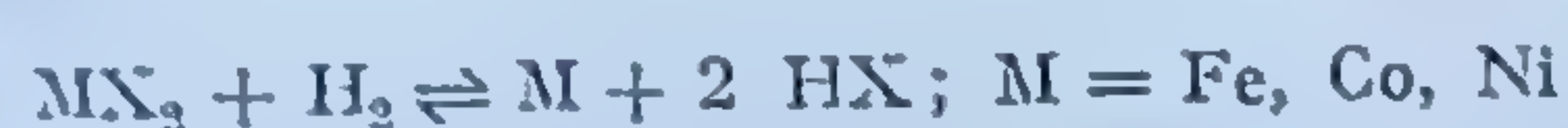
$[M(NH_3)_6]X_2$ cu stabilitate redusă. În contact cu apa acestea se descompun hidrolitic conform ecuației generale:



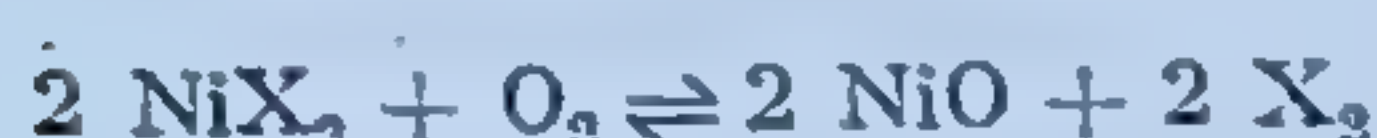
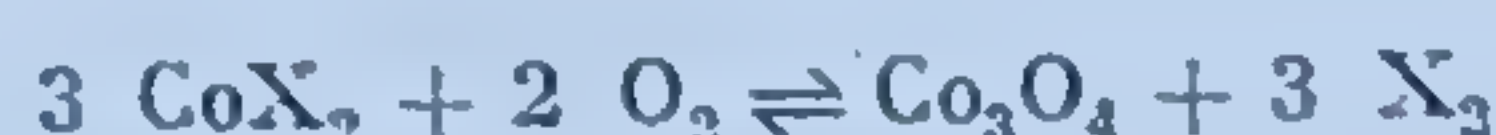
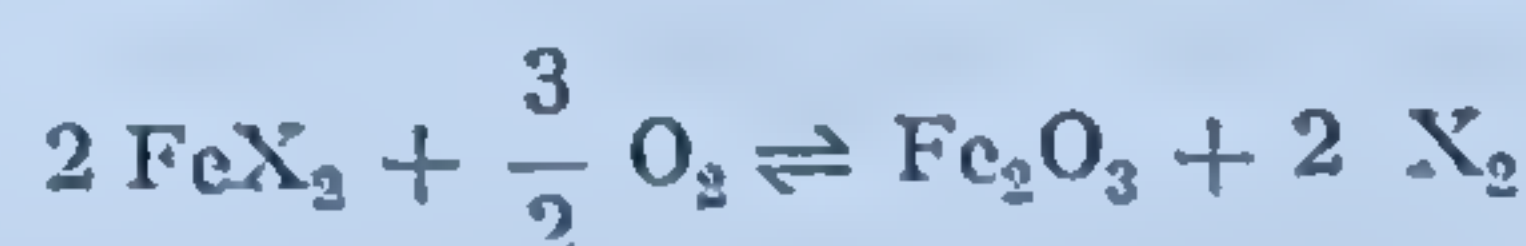
Se cunosc și *aquapentaammine* de forma $[M(NH_3)_5(H_2O)]X_2$ cum sînt: $[Fe(NH_3)_5(H_2O)]F_2$ și $[Ni(NH_3)_5(H_2O)]F_2$. În apă în urma hidrolizei reacționează cu caracter acid:



separînd în timp hidroxizii de $M(OH)_2$, care ulterior se oxidează ușor cu oxigenul din aer, mai ales în mediu alcalin, la $M(OH)_3$. Așa se explică faptul că prin ședere, soluțiile de fier (II) depun $Fe(OH)_3$, iar cele de cobalt (II), depun $Co(OH)_3$. În mediu acid, oxidarea se realizează în prezență de oxidanți, mai ales în cazul cobaltului. Prin încălzire, dibromurile de fier și cobalt se descompun, iar diclorurile de fier și cobalt sublimează la 670°C și, respectiv, 1049°C. În atmosferă de hidrogen la cald, d. din triada fierului se reduce la metal:



iar prin încălzire în aer se transformă în oxizi:



Tratate cu halogenuri alcaline, d. de fier, cobalt și nichel se transformă în *acidocomplecși* de tipul: $M^I[FeX_3]$; $X = F, Br$; $M^I[CoX_3]$; $X = F, Cl$, $M^I[NiX_3]$; $X = F, Cl, Br$; $M_2^I[FeF_4]$; $M_2^I[CoX_4]$; $X = F, Cl, I$; $M_2^I[NiX_4]$; $X = F, Cl, Br$; $M_4^I[FeCl_6]$; $M_4^I[CoX_6]$; $X = Cl, Br, I$. Diclorura de fier și difluorura de cobalt au proprietăți paramagnetice.

— D. *metalelor platinice* se prezintă sub formă de cristale sau pulberi foarte variat colorate de la galben-brun, roșu-brun, verde până la negru. Dintre ele, cele mai studiate au fost d. de paladiu și platină. D. de ruteniu, rodiu, iridiu și paladiu au structuri stratificate cu rețele romboedrice de tip $CdCl_2$. Difluorura de paladiu, PdF_2 , este tetragonală cu rețea de tip rutil, iar diclorura de paladiu, $PdCl_2$, rombică. Diclorurile de paladiu și cele de platină în realitate sînt hexameri Pd_6Cl_{12} , respectiv Pt_6Cl_{12} de tip *cluster*. Majoritatea d. platinice sînt greu solubile în apă cu excepția $IrCl_2$ și $PdCl_2$ ușor solubile, o parte din ele fiind deliquescente ($PdCl_2$, $OsCl_2$, PtF_2). Prin încălzire la 350...780°C se descompune în elemente:



Iar $PdCl_2$ sublimează la 738°C. D. platinice se dizolvă în hidracizi cu formare de *acidocomplecși* de tipul $H_2[MX_4]$ și în săruri ale metalelor alcaline de tipul $M_2^I[MX_4] \cdot nH_2O$. Prin tratare cu NH_4OH se obțin tetraammine de forma $[M(NH_3)_4]X_2$. D. de cupru, CuX_2 ; $X = F, Cl, Br$. Cuprul (II) formează dihalogenuri cu toți halogenii în afară de iod. Difluorura anhidră este cubică cu rețea de tip fluorită, iar diclorura și dibromura au rețele monocline. Diclorura anhidră dimerizează (Cu_2Cl_2), putînd fi considerată *autocomplex* $Cu[CuCl_2]$, iar dibromura se remarcă datorită structurii în lanț (fig. 3). Diclorura și dibromura, substanțe deliquescente, se dizolvă ușor în apă și alcool, în opoziție cu difluorura greu solubilă în apă rece, reacționînd cu apa caldă. Soluțiile dihalogenurilor de cupru, caracteristic colorate în albastru, atestă existența ionului hidratat $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Prin tratare cu amoniac rezultă tetraammine $[Cu(NH_3)_4]X_2$, solubile, albastre-azurii, iar cu halogenurile metalelor alcaline,

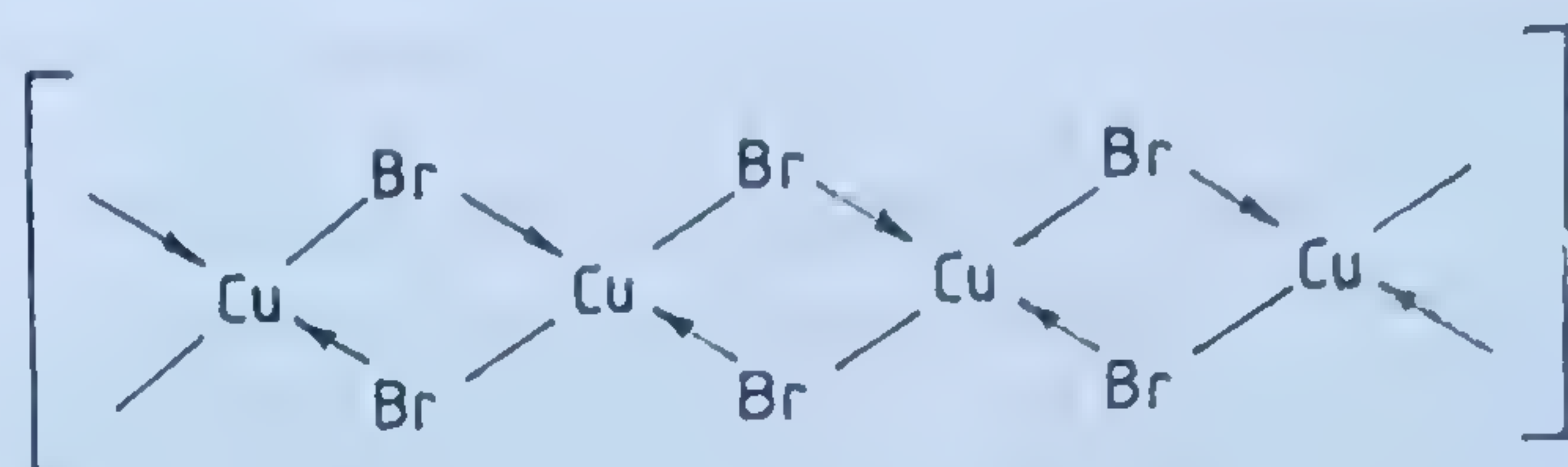
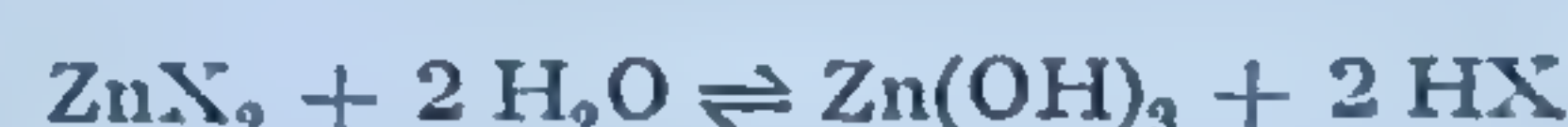


Fig. 3. Structura în lanț a $(CuBr_2)_n$.

acidocomplecși de tipul $M^I[CuX_3]$ și $M_2^I[CuX_4]$. Difluorura și dibromura formează hidrați $CuX_2 \cdot 2H_2O$, iar diclorura, hidrați cu 1—4 molecule de apă $CuCl_2 \cdot nH_2O$. Încălzite în atmosferă de hidrogen molecular, se reduc la cupru metalic. Zincul, cadmiul și mercurul formează seria completă a d. Difluorurile cristalizează în rețele cubice (tip fluorită), cu excepția d. de zinc polimorfă, putînd cristaliza în sistemele monoclin, triclin sau tetragonal (tip rutil). Diclorurile, dibromurile cristalizează în sistemul romboedric (tip $CdCl_2$) în afară de cele de mercur rombige, iar diiodurile de zinc și cadmiu în rețele hexagonale (tip CdI_2). Diiodura de mercur se prezintă dimorfă, și anume: tetragonală (roșie) și rombică (galbenă). Structural, diclorura mercurică, $HgCl_2$, aparține compuşilor cu rețea moleculară. Ca aspect exterior, d. din subgrupa zincului sînt substanțe incolore albe sau galbene ($CdCl_2$ și HgI_2), CdI_2 fiind brună. Spre deosebire de difluorura, celelalte d. de zinc și cadmiu se dizolvă ușor în apă și alcool, cu mare degajare de căldură în cazul d. de zinc, care hidrolizează acid:



D. de mercur (II) prin hidroliză trec în săruri bazice:



Cu excepția difluorurii mercurice, HgF_2 , ionică, toate celelalte d. de mercur (II) au caracter covalent și nu ionizează, deși sînt relativ solubile. D. de zinc și cadmiu prin tratare cu amoniac formează ammine solubile, incolore, de tipul: $[Zn(NH_3)_2]X_2$; $[Zn(NH_3)_4]X_2$; $[Zn(NH_3)_6]X_2$; $[Cd(NH_3)_2]X_2$; $[Cd(NH_3)_4]X_2$. De asemenea, reacționează cu halogenurile alcaline, rezultînd acidocomplecși de tipul:

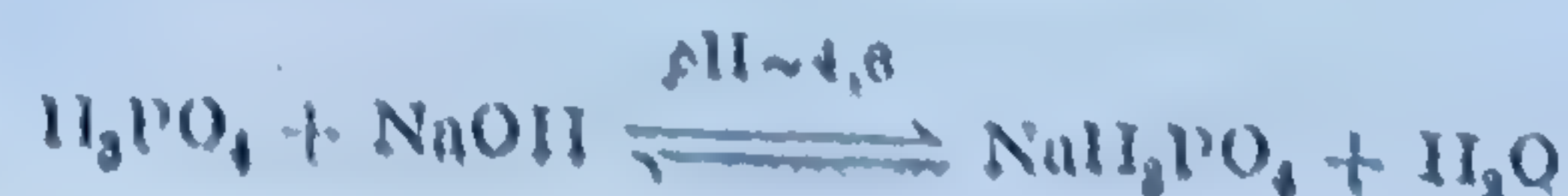


D. de zinc separă numeroși hidrați: $ZnF_2 \cdot 4 H_2O$; $ZnCl_2 \cdot nH_2O$; $n = 3, 4$; $ZnBr_2 \cdot n H_2O$; $n = 3, 2$ și $ZnI_2 \cdot n H_2O$; $n = 4, 2$. În cazul cadmiului numai diclorura și dibromura formează hidrați: $CdCl_2 \cdot nH_2O$; $n = 5, 4, 2, 1$; $CdBr_2 \cdot 4 H_2O$, iar la mercur (II) numai difluorura are un hidrat $HgF_2 \cdot 2H_2O$. Diclorurile de zinc, cadmiu și mercur sublimează peste 300°C.

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Marcu, Gh., Brezeanu, Maria, *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

DIHIDROGENOFOSFAȚI, (ortofosfați primari), săruri ale acidului ortofosforic de tipul: $M^I H_2PO_4$, unde $M^I = Na, K, Tl, Ag, \dots$; și $M^{II}(H_2PO_4)_2$, unde $M^{II} = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sn, Pb, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd$. Se prepară prin:

— neutralizarea stoechiometrică a acidului fosforic cu hidroxizi sau carbonați, de exemplu:

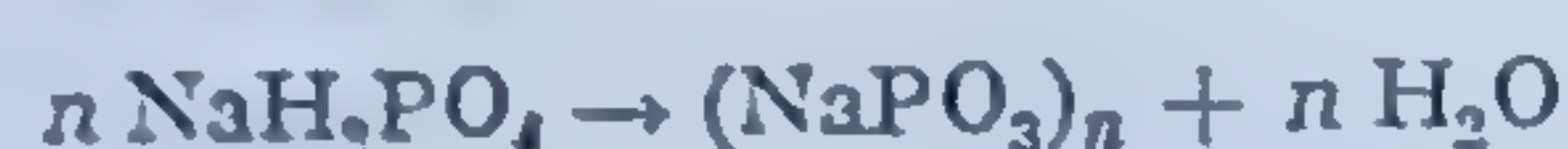


DIHIDROSTREPTOMICINA

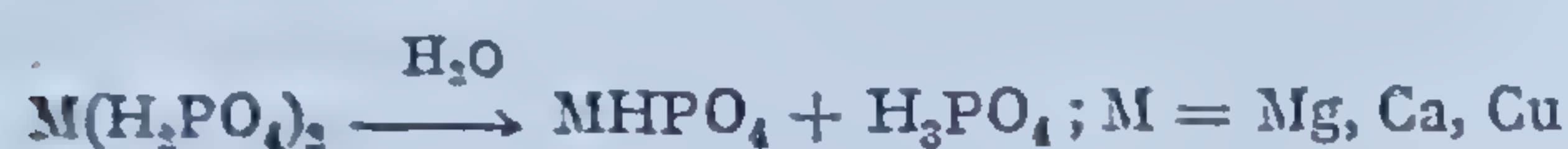
— dizolvarea oxizilor metalici cu H_3PO_4 în cantități stoechiometrice:



Cu excepția derivaților de fier și cupru, d. sînt substanțe albe, incolore, cristalizate în rețele rombighe: $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, $Sr(H_2PO_4)_2$, triclinice: $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Ba(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Compusul cu potasiu KH_2PO_4 cristalizează în rețea tetragonală, iar cel de talie TiH_2PO_4 în rețea monoclină. Prin încălzire puternică d. se transformă în metafosfați:



Derivații de magneziu, calciu, cupru și argint, în contact cu apa se descompun conform reacțiilor:



D. de argint prezintă sensibilitate față de lumină și are proprietăți birefringente. Amestecul de ortofosfat monocalcic și sulfat de calciu, cunoscut sub denumirea de *superfosfat* se utilizează pe scară largă în agricultură ca îngrășămint cu fosfor. În țara noastră, industrial, superfosfatul se fabrică la uzinele de la Năvodari și Valea Călugărească, prin tratarea fosfatului tricalcic cu acid sulfuric (v. *Superfosfat*):

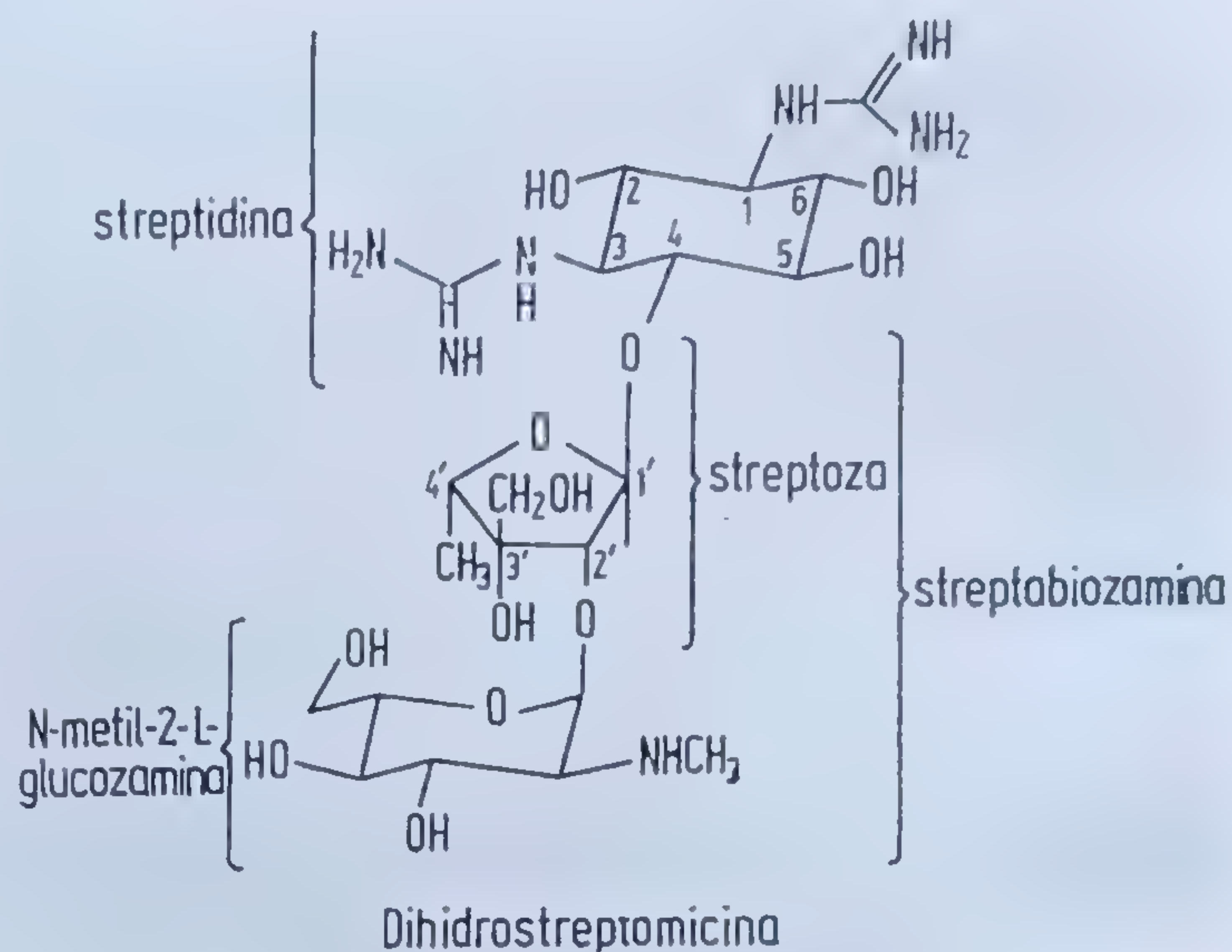


Un număr relativ mare de d., printre care se află cei de mangan (II), fier (II), zinc și cadmiu, cristalizează cu două molecule de apă, iar cei de sodiu, calciu și bariu, cristalizează cu cîte o moleculă de apă. Compușii de potasiu, talie, argint, stronțiu, staniu, plumb și cupru sînt anhidri. D. alcalini, pot forma ortofosfați dubli de tipul $M^I H_2PO_4 \cdot 3M^{II}(PO_4)_2$, de exemplu $NaH_2PO_4 \cdot 3Cu_3(PO_4)_2$. Ionul $H_2PO_4^-$ poate participa la formarea de combinații complexe, găsindu-se în sfera ionului complex mai ales însoțind alți liganzi, de exemplu: $[Co(NH_3)_5(H_2PO_4)]X_2$. Cei mai importanți sînt d. de sodiu și potasiu care intră în compoziția superfosfatului.

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Nenișescu, C. D., *Chimie generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Marcu Gh., Brezeanu Maria, ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

DIHIDROSTREPTOMICINĂ, $C_{21}H_{41}N_7O_{12}$, antibiotic aminoglicozidic cu masa mol. 583,60, caracterizat prin prezența unei grupări alcoolice primare în poziția 3' a streptozei din streptomicină.

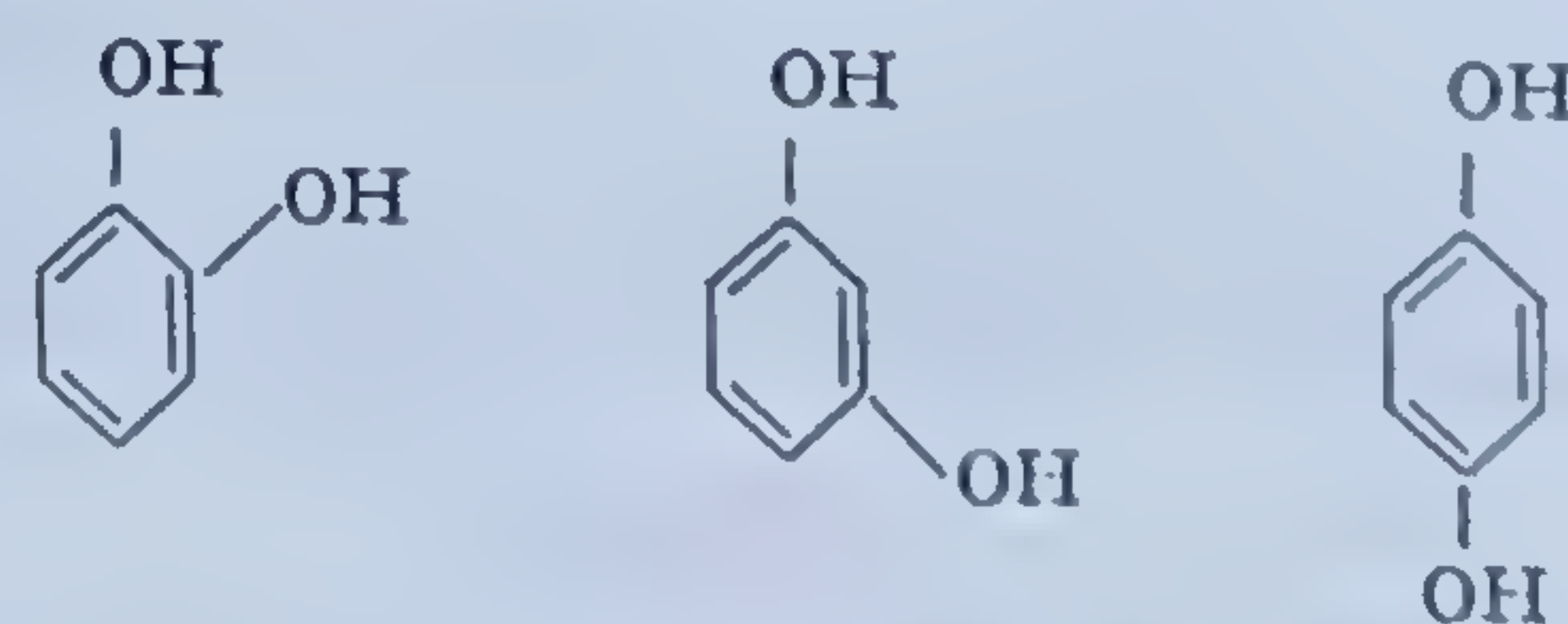
Proprietăți. D. este o pulbere albă cu $(\alpha)_D^{25} = -88,7^\circ(1, \text{apă})$ și p.t. $215 \dots 225^\circ\text{C}$. Prin hidroliză acidă se descompune în streptidină și dihidrostreptobiozamină, care eliberează apoi N-metil-L-glucosamină. Alcooliza și mercaptoliza d. se desfășoară în condiții asemănătoare, iar d. se comportă similar celorlalte streptomicine. În prezența alcalilor, d. se diferențiază printr-o mai bună stabilitate, comparativ cu celelalte streptomicine. Prezența grupelor aminice libere favorizează formarea de săruri cu acizi, proprietate utilizată în obținerea diferitelor forme farmaceutice ale d. În terapeutică se utilizează d. *sulfat*, $(C_{21}H_{41}N_7O_{12})_2 \cdot 3H_2SO_4$, cu masa mol. 1461,48. Este o pulbere cristalină, obținută prin cristalizare din metanol apos, ușor solubilă în apă, aproape insolubilă în metanol, etanol, solvenți organici; p.t. $255 \dots 265^\circ\text{C}(\alpha)_D^{25} = -88^\circ(c = 1\%, \text{apă})$. Soluția apoasă este acidă: pH 4,5 — 7. Aplicație mai restrînsă prezintă d. *pantotenat*.



Metode de preparare. D. a fost obținută inițial (1946) prin reducerea streptomicinei și apoi prin biosinteza cu actinomicetul *Str. humidus*. Industrial se produce numai prin reducerea streptomicinei, cu borohidruuri, cu H_2 în prezență de catalizatori, electrochimic. D. are o acțiune antimicrobiană similară streptomicinei: pe Gram-negativi: *H. influenzae*, *Bordetella pertusis*, *E. coli*, *Brucellae*, *Neisseria*, *Proteus*, *Salmonella*, *Shigella*; Gram-pozitivi penicilino-rezistenți, stafilococ, streptococ, enterococ; bacili acido-rezistenți: Koch-Hansen. Pe *Salmonella Schottmuelleri*, *S. typhosa* este de 3—4 ori mai puțin activă decât streptomicina. Tulpinile rezistente la streptomicină sînt rezistente și la d. Proprietățile farmacocinetice și toxicitatea sînt similare streptomicinei. Utilizarea în terapeutică a fost limitată de riscurile toxice și apariția multor bacterii Gram-negative rezistente. V. și *Streptomicină*.

Bibl.: Semiakin, M. M., Hohlov, A. S., Kolosov, M. N., Berghelson, L. D., Antonov, V. K., *Himiia antibiotikov*, Izdatelstvo Akademii Nauk URSS, Moskva, 1961; Zotta, V., *Chimie farmaceutică*, Ed. Medicală, București, 1985.

DIHIDROXIBENZENI, $C_6H_4(OH)_2$, masa mol. 110,14, fenoli dihidroxilici. Există trei d. izomeri ce diferă între ei prin poziția relativă a celor două grupe OH:

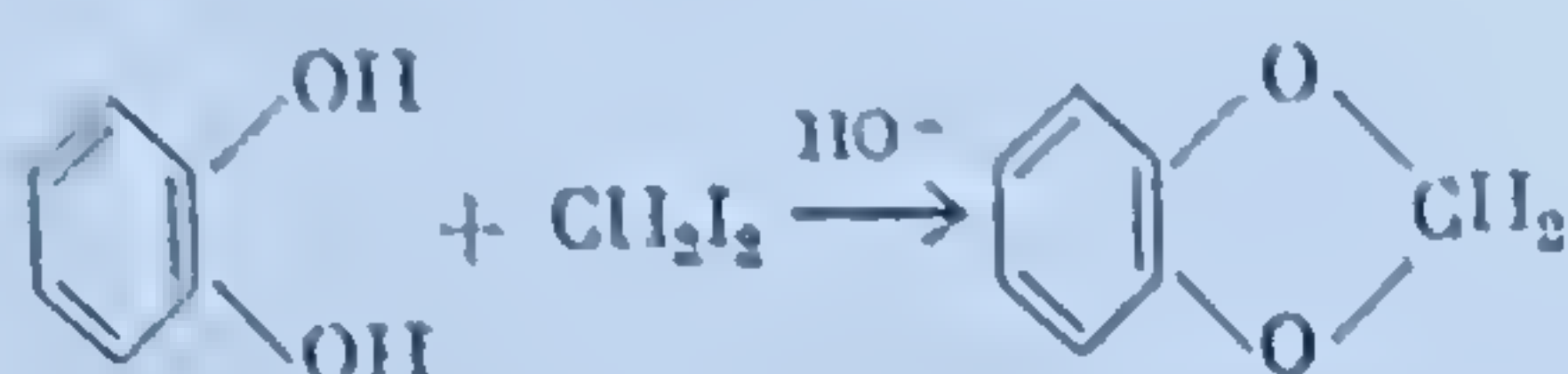


1,2-d., *pirocatechină* 1,3-d., *rezorcină* 1,4-d., *hidrochinonă*

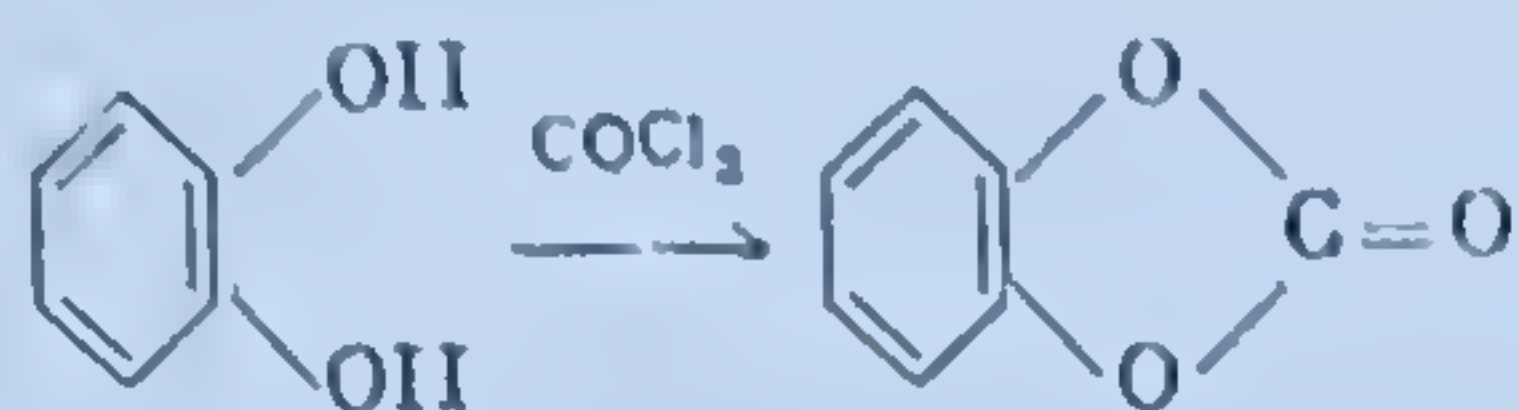
Pirocatechina, 1,2-d., cristale incolore cu p.t. 104°C , p.f. 246°C (760 torr), este solubilă în apă și în solvenți organici hidrofili (etanol, acetonă), atât la rece, cît și la cald, iar în solvenți hidrofobi (benzen, cloroform) numai la cald. Sublimă și este antrenabilă cu vapori de apă. Nu există ca atare în natură, ci numai sub formă de derivați (de exemplu lignina). Se poate obține din taninurile catechinice, prin distilare uscată. Industrial pirocatechina se obține din 2-clorofenol (preparat la rîndul său fie prin hidroliza alcalină a 1,2-diclorobenzenului, fie prin clorurarea fenolului) prin fierbere la 200°C cu un amestec de hidroxizi de sodiu și de bariu, timp de cîteva ore, sau din acidul fenol-o-sulfonic prin topire alcalină. Un procedeu mai nou de obținere a pirocatechinei constă în hidroxilarea catalitică a fenolului cu H_2O_2 . Reacția se face cu un exces foarte mare de H_2O_2 de concentrație ridicată, în prezența unui catalizator de H_3PO_4 și $HClO_4$, la 90°C . Se

obține astfel un amestec 1:1 de pirocatechină și hidrochinonă.

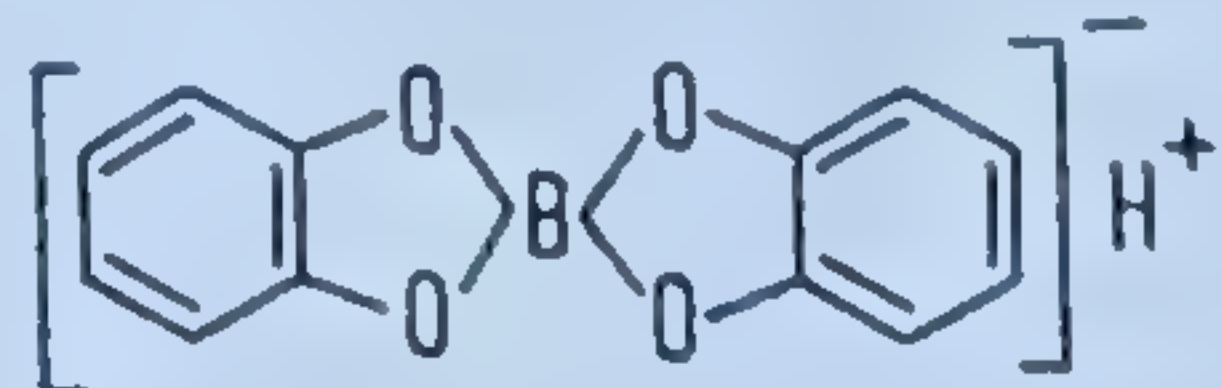
1,2-D. se oxidează ușor (reduce soluția amoniacală de argint la rece și soluția Fehling la cald, formind *o*-benzoquinonă). Ca și alți fenoli *o*-dihidroxicilei formează combinații ciclice, cu participarea ambelor grupe hidroxil. Astfel, prin tratarea cu diiodometan în soluție alcalină formează un eter metilenic ciclic (benzo-1,3-dioxolan):



iar prin tratare cu fosgen, dă o reacție de esterificare, formind un carbonat ciclic:

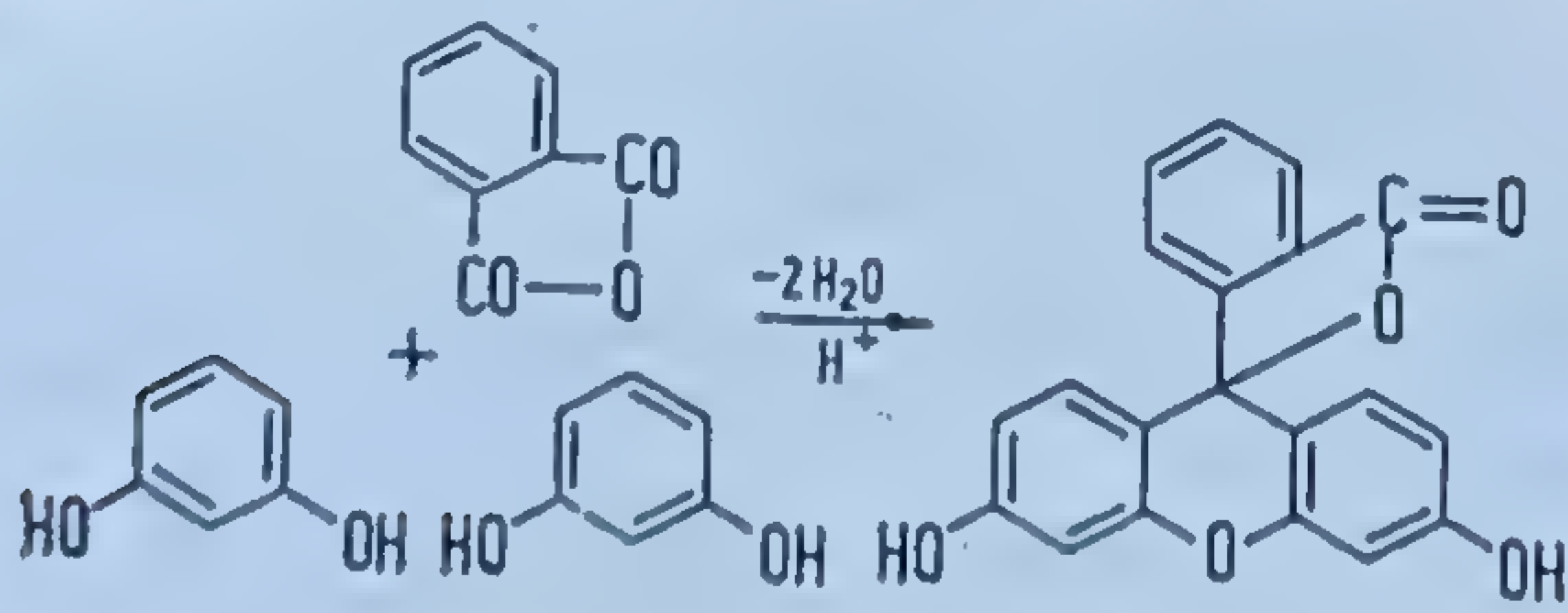


Pirocatechina formează cu acidul boric un acid complex, tipic pentru poliole cu grupări hidroxil vicinale:

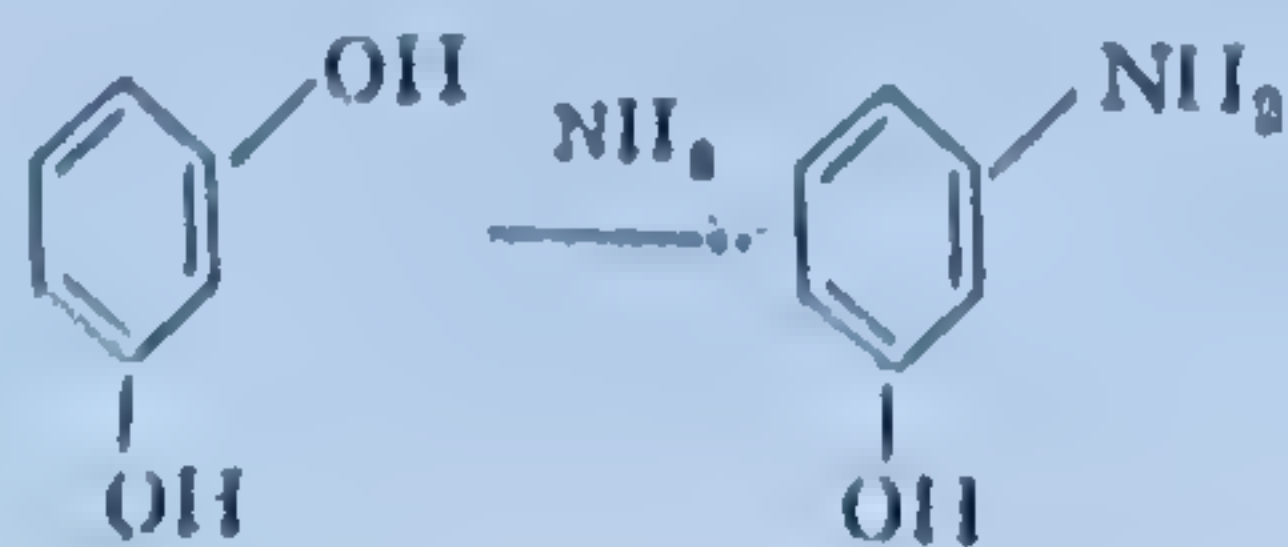


Prin amonoliză, pirocatechina formează *o*-aminofenol, iar prin hidrogenare catalitică 1,2-ciclohexandiol. Se condensează cu aldehidele inferioare (formaldehidă, acetaldehidă) și se poate eterifica cu epoxizi (propenoxid, epiclorhidrină) formind glicoleteri. Se utilizează ca atare drept component al unor revelatori fotografici și la prelucrarea pielilor sau ca intermediar pentru obținerea de esențe de parfumerie și cofetărie, de substanțe farmaceutice și fitofarmaceutice.

Rezorcina, 1,3-d., cristale, p.t. 114°C, ușor solubile în apă, alcool, eter și greu solubile în benzen și cloroform. 1,3-D. se poate extrage din gudroanele și apele de cocserie. Se obține industrial prin două procedee: sulfonarea benzenului și topirea alcalină a *m*-benzendisulfonatului la 340°C, sau alchilarea benzenului sau a cumenului cu propenă și oxidarea *m*-diizopropil-benzenului obținut la *m*-diizopropilbenzendihiidroperoxid și descompunerea acestuia în rezorcină și acetona. Rezorcina este oxidată de soluția amoniacală de argint, dar numai la cald. La ușor parte la reacții de substituție: se poate halogena, alchila, acila, sulfona, nitra. Reacționează cu aldehide și cetone, conducând la produși de policondensare, iar cu anhidrida ftalică, în prezența ZnCl₂, formează fluoresceină:

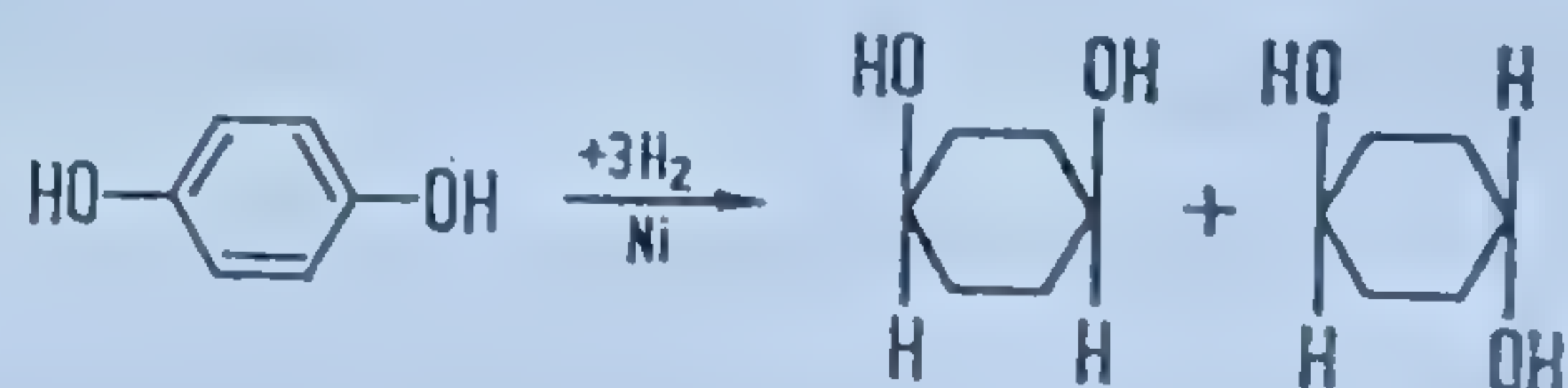


Prin încălzire sub presiune cu amoniac și săruri de amoniu la 200°C, sau prin reacție cu amoniac și bisulfid de amoniu la 100°C (reacție Bucherer), rezorcina formează *m*-aminofenol.

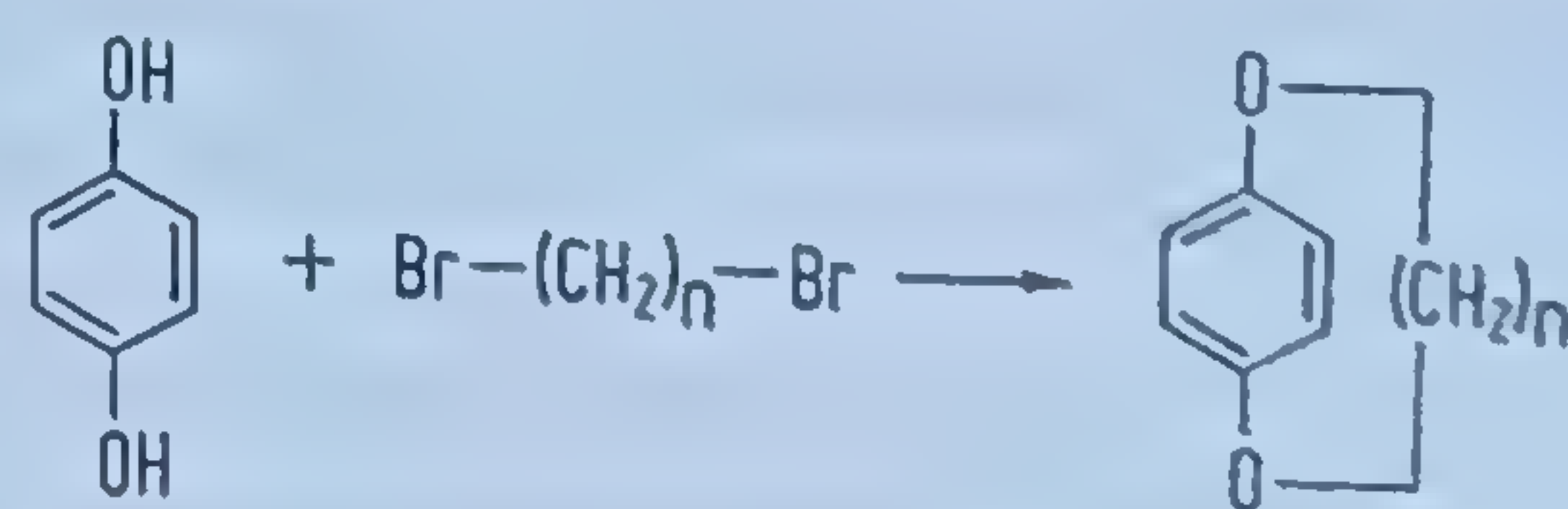


Prin reacție cu soluție apoasă de (NH₄)CO₃ formează acidul 2,4-dihidroxibenzoic. Dă reacțiile normale ale grupelor hidroxil: formează săruri, se poate eterifica și esterifica. Reacționează cu furfuroolul, în prezență de acizi, formind un produs de condensare intens colorat albastru-violet, utilizat la determinarea analitică a furfuroolului. Se utilizează la fabricarea de rășini și adezivi (adezivi speciali pentru lemn și pentru fabricarea de anvelope), de coloranți pentru bumbac și piele, de stabilizatori pentru mase plastice, de piele sintetică, de explozibili; se folosește, de asemenea, ca antiseptic în produse sanitare de uz dentar, dermatologic și cosmetic. Unii derivați ai sării (acetatul sau 4-*n*-hexilrezorcină) se utilizează ca dezinfectanți intestinali cu toxicitate redusă.

Hidrochinona, 1,4-d., cristalizează în două forme: forma α , stabilă, p.t. 173,8°C ... 174,8°C, și forma γ , labilă, p.t. 164°C, p.f. 285°C (975 mbar); are solubilitate foarte bună în apă și solvenți organici. Hidrochinona se obține prin reducerea 1,4-benzoquinonei, obținută la rândul ei prin oxidarea sulfatului de anilină cu MnO₂ sau acid cronic. Pentru uz fotografic, hidrochinona brută astfel obținută se recrystalizează din apă, eventual se supune unei reduceri suplimentare cu hidrosulfid de sodiu și se decolorează cu cărbune activ. Se mai obține și la hidroxilarea catalitică a fenolului cu H₂O₂ alături de pirocatechină. Procedee moderne de obținere a 1,4-d. se bazează pe oxidarea anodică a benzenului sau fenolului sau oxidarea 1,4-diizopropilbenzenului. Prin dehidrogenarea cu agenți oxidanți slabi, hidrochinona trece ușor, reversibil, în chinonă. Din acest motiv hidrochinona nu dă reacția de culoare cu FeCl₃ caracteristică fenolilor. Reduce soluția amoniacală de argint chiar la temperatura camerei. Prin reducerea catalitică pe Ni conduce la un amestec de *cis*- și *trans*-1,4-ciclohexandiol (chinitoli):



Cu K₂CO₃ în soluție diluată la 130°C formează acidul 2,5-dihidroxibenzoic. Prin reacție cu metilamina, sub presiune, la 200°C, conduce la 4-metil-aminofenol. În reacția cu dibromderivații marginali cu catenă de peste 8 atomi de carbon formează eteri macrociclici:



Hidrochinona dă cu chinona corespunzătoare un complex molecular intens colorat verde, cu luciu metalic verde-violet, numit chinhidronă, care este un complex de transfer de sarcină. Hidrochinona se utilizează în mari cantități ca revelator fotografic, ca antioxidant pentru cauciucuri și alimente, ca intermediar în industria de coloranți, precum și ca inhibitor de polimerizare.

DIHIDRURI, combinații chimice ale hidrogenului cu elementele nemetale de tipul H₂E sau cu elementele metalice de tipul MH₂.

D. elementelor nemetale. Elementele din grupa VI A formează dihidruri de tipul H₂E, unde E = O, S, Se, Te, respectiv H₂O (v. Apă), hidrogenul sulfurat H₂S (v. Hidrogen sulfurat), hidrogenul seleniat H₂Se și hidrogenul telurat H₂Te. Siliciul și germaniul, printru altele, formează și d. de forma

(SiH₂)_n și, respectiv, (GeH₂)_n, polimeri catenari cu structură macromoleculară. Spre deosebire de apă, a cărei moleculă s-a format prin hibridizarea tetraedrică *sp*³ a atomului de oxigen, având disponibili doi orbitali hibridi ocupați cu câte o pereche de electroni, moleculele celorlalte d. au structură unghiulară cu unghiul α apropiat de 90° (fig. 1). În stare lichidă și solidă

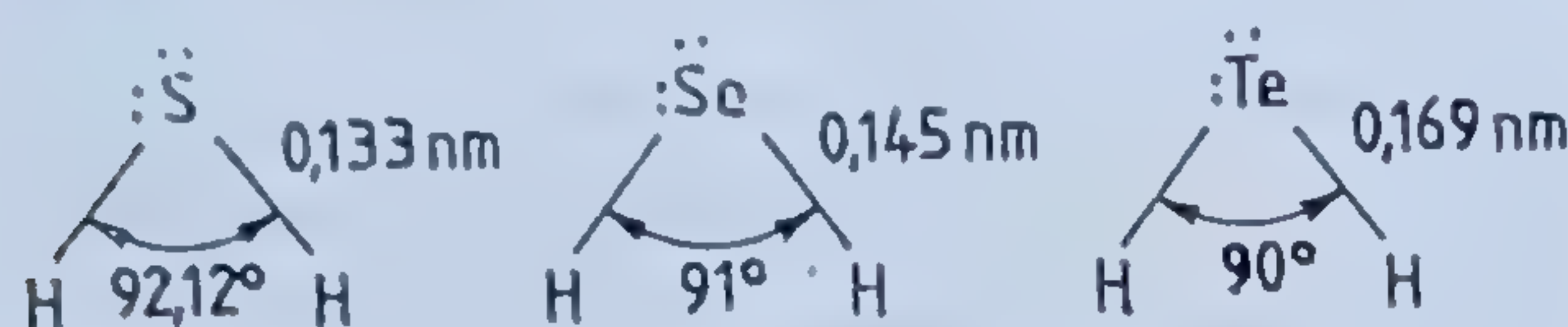


Fig. 1. Structura angulară a moleculelor de H₂S, H₂Se și H₂Te.

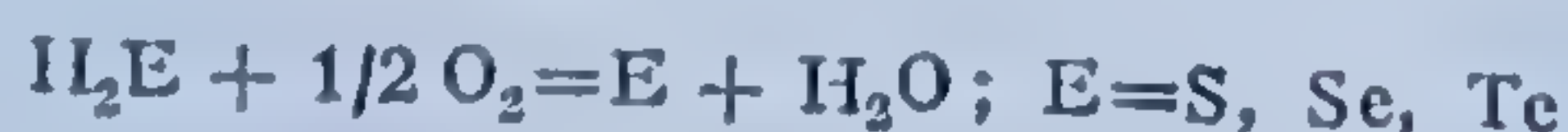
(gheață) moleculele de apă fiind asociate prin legături de hidrogen, prezintă o serie de proprietăți anormale (v. *Apa*). În mediul ambiant numai apa este lichidă, celelalte d. sînt gaze incolore, cu miros caracteristic, ușor perceptibil în concentrații foarte mici. Se remarcă prin toxicitate, care crește în grupă de la H₂S la H₂Te, cel mai toxic. Prin răcire se lichidiază trecînd în lichide transparente și incolore cu constantă dielectrică mică (8,99 la H₂S), care le conferă putere ionizantă mică. La -85,6°C, H₂S se solidifică sub forma a trei modificări polimorfe, H₂Se la -65,13°C cristalizînd într-o rețea moleculară de tipul fluorină, iar H₂Te la -51°C sub formă de cristale albe ca zăpada. Se dizolvă în apă, H₂S mai puțin (2,67 l/l apă la 20°C), solubilitatea crescînd în direcția H₂Te. Comparativ cu molecula apei care este foarte stabilă disociînd în elemente abia la 1000°C, celelalte d. au stabilitate scăzută. H₂S este slab exoterm, iar H₂Se și H₂Te sînt endoterme, caracterul accentuîndu-se la H₂Te. Din această cauză disociază ușor la încălzire :



D. de sulf, seleniu și telur, în soluții apoase se comportă ca acizi diprotici ionizînd în două trepte :



H₂S este cel mai slab acid din serie, H₂Se este mai puternic, iar H₂Te un acid tare comparabil cu acizii fosforic și arsenic. Prin neutralizare formează două serii de săruri de tipul M^IHE și M^I₂E. În soluția apoasă se oxidează ușor chiar cu oxigenul din aer :

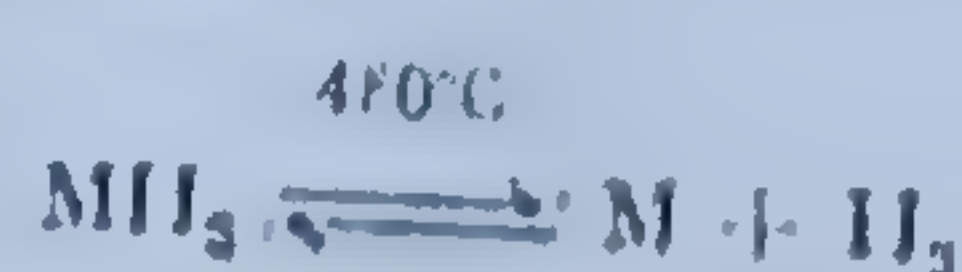


Iar în aer ard cu flacără albastră, trecînd în dioxizi și apă :



La cald reacționează cu metalele, oxizii și unele săruri, formînd *sulfuri* (M₂S), *selenuri* (M₂Se) respectiv *telururi* (M₂Te).

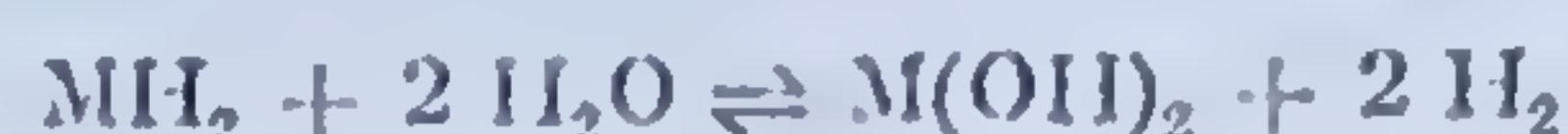
D. elementelor metalice. Elementele alcalino-pămîntoase cu excepția beriliului și magneziului formează dihidruri ionice de tipul MH₂, unde M = Ca, Sr, Ba. Acestea sînt substanțe cristaline albe sau alb-cenușii (CaH₂, BaH₂) cu structură rombică stratificată. Stabilitatea lor scade pe măsură ce crește numărul atomic, asemănător cu modul de variație al căldurilor de formare. Prin încălzire puternică se descompun în metal și hidrogen :



În topitură disociază în ioni de M²⁺ și H⁻, iar în procesul de electroliză, ionul metalic se descarcă la catod, hidrogenul degajîndu-se la anod :



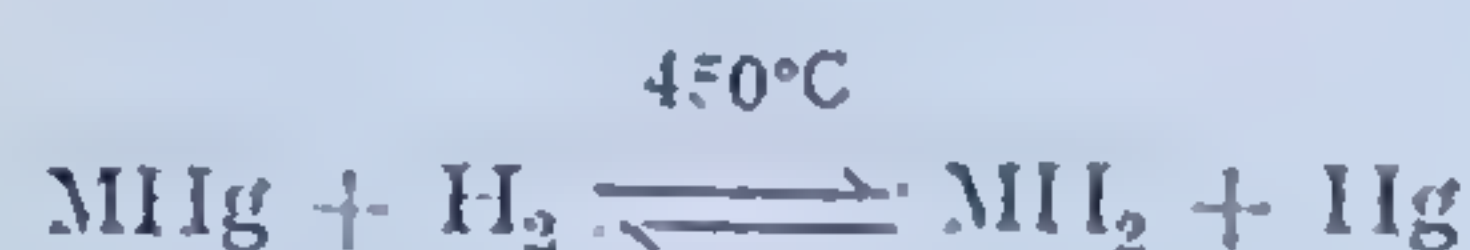
Reacționează cu apa și amoniacul cu degajare de hidrogen :



Proprietatea lor de bază este acțiunea puternic reducătoare, fiind apte să transforme sulfații în sulfuri, H₂SO₄ în H₂S etc. Se prepară direct din elemente la temperaturi cuprinse între 350 ... 400°C :

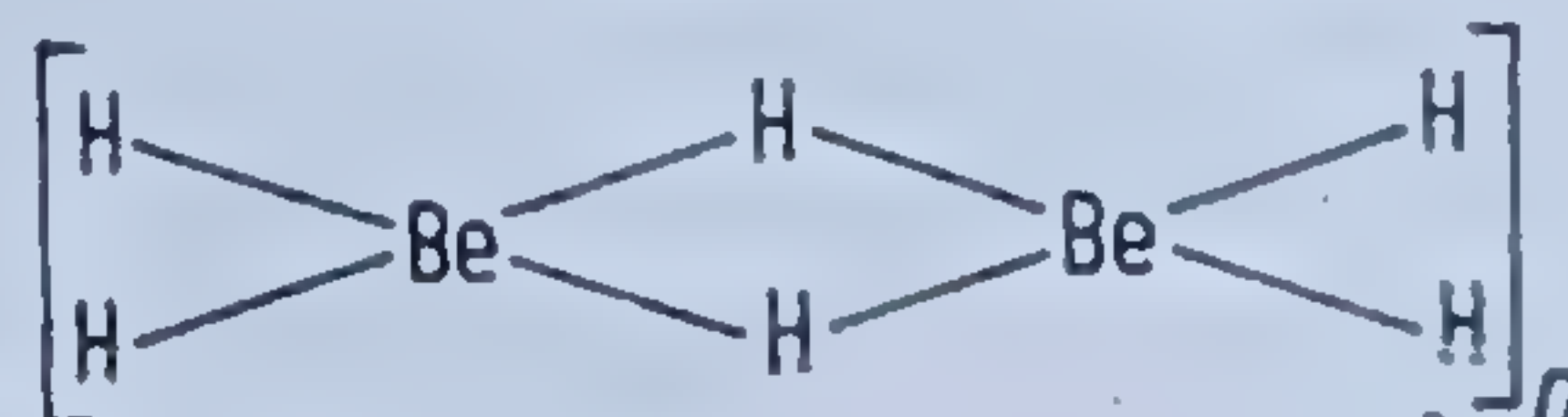


sau prin încălzirea aliajelor de metale alcalino-pămîntoase cu : cadmiu sau mercur în atmosferă de hidrogen molecular :

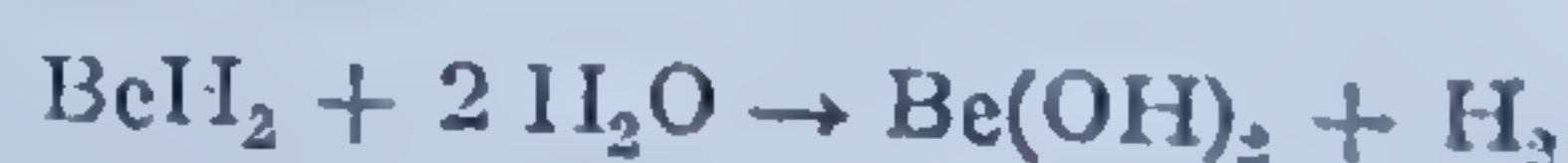


D. metalice se utilizează ca agenți de condensare și polimerizare, catalizatori și reducători în industria chimică, reducători (CaH₂, SrH₂) la prepararea unor metale, mai ales la reducerea oxizilor greu fuzibili (CeO₂, TiO₂, ZrO₂, V₂O₃, Nb₂O₃), la desulfurarea fierului și a oțelului, la dezoxidarea cromului etc.

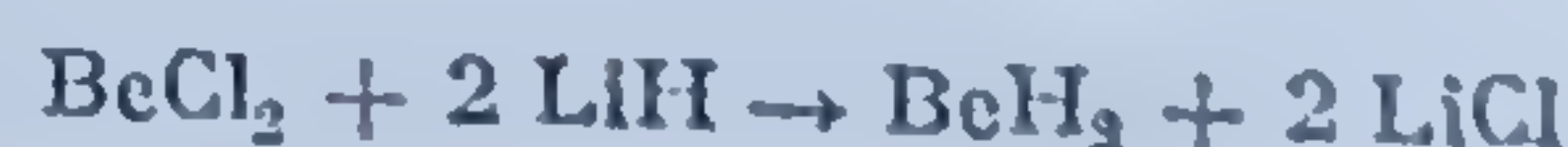
— D. de beriliu (BeH₂)_n este un polimer cu punți de hidrogen :



Este o substanță albă, nevolatilă, insolubilă în eter, cu proprietăți asemănătoare cu hidrura de aluminiu. Se descompune termic în elemente în vid, la 125°C, iar apa și metanolul o descompun cu degajare de hidrogen :



BeH₂ se obține pe baza reacțiilor :



— D. de magneziu, MgH₂, este o substanță parțial covalentă, albă, nevolatilă, asemănătoare cu BeH₂, dar una mai solubilă în eter. Compactă este stabilă în aer, dar se aprinde spontan în stare fin divizată. Reacționează cu apa și metanolul, asemănător cu BeH₂, și se descompune termic în elemente la 280°C. Se obține prin descompunerea termică în vid a dietilmagneziului :

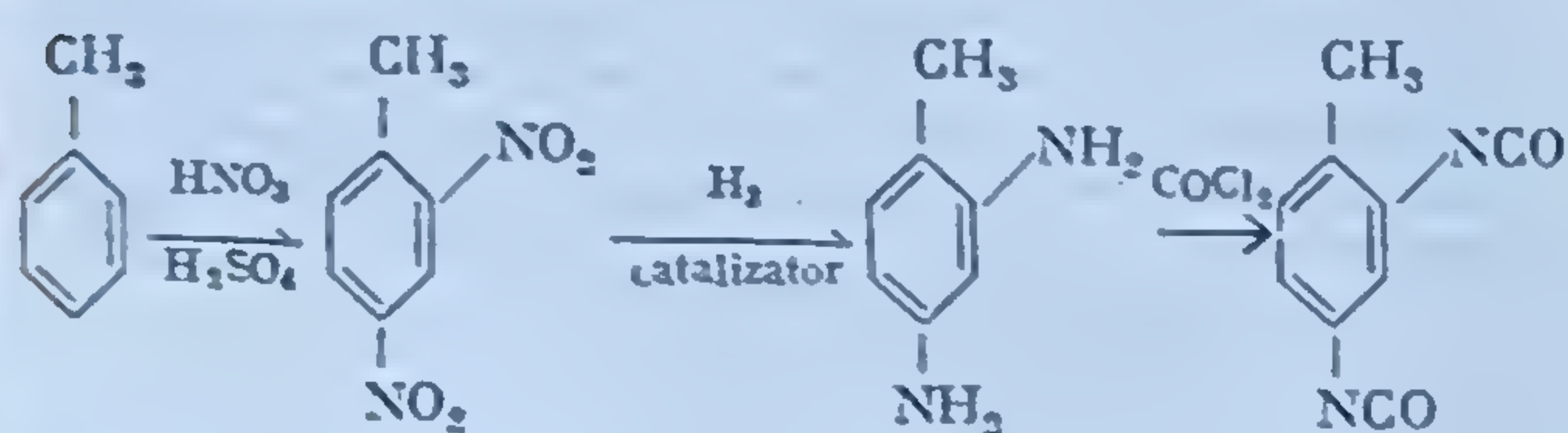


D. unor metale tranziționale, cum sînt CeH₂, PrH₂, GdH₂, LaH₂, NdH₂, ThH₂, PuH₂, ZrH₂, HfH₂, NbH₂ ocupă o poziție intermediară între cele ionice și interstițiale, cristalizînd în rețele cubice de tipul fluorinei.

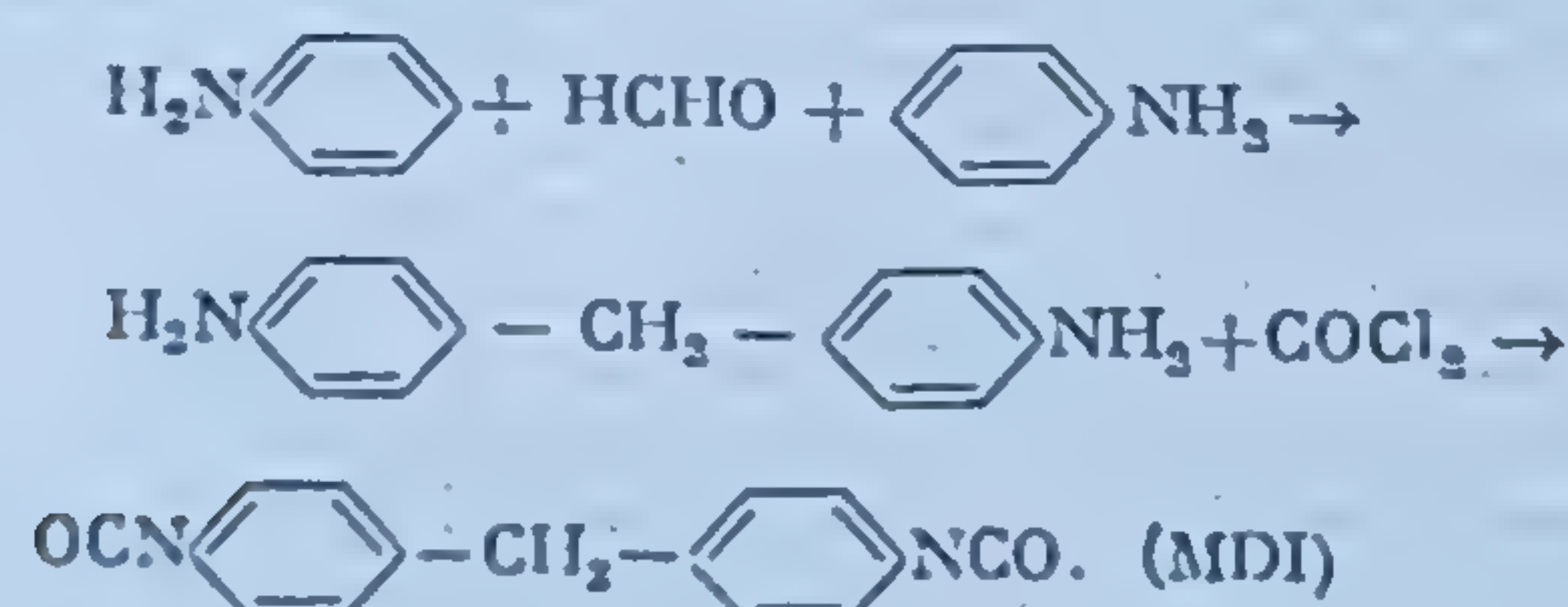
— D. de cadmiu (CdH₂)_n este un compus solid, polimerizat, cu stabilitate foarte mică, descompunîndu-se la -22°C. La fel și compusul cu mercur HgH₂ se descompune la -90°C.

Bibl.: Mărcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

DIIZOCIANATI, compuşii organici care conţin în moleculă 2 grupe ($-N=C=O$), respectiv două grupări de izocianat. Datorită lucrărilor fundamentale ale lui I. Bayer şi colaboratorilor săi, care au descoperit reacţiile de poliadiţie a d., aceştia au câştigat o importanţă tehnică deosebită pentru fabricarea poliuretanilor. Prezenţa grupelor izocianat conferă reactivitate deosebită d., ceea ce a condus la aplicabilitate industrială în domeniile produselor macromoleculare indispensabile industriei moderne. Poliuretani în funcţie de compoziţie şi recepturi pot fi utilizaţi ca mase plastice, spumo flexibile sau rigide, lacuri, adezivi, materiale de acoperire etc. Fabricaţia d. s-a dezvoltat puternic după 1940. Principalii d. tehnici, care după 1974 constituiau peste 90% din producţia mondială, sînt: toluilendiizocianatul (TDI) 100 şi TDI 80 (80% 2,4-toluilendiizocianat şi 20% 2,6-toluilendiizocianat), TDI 65 (65% 2,4-toluilendiizocianat şi 35% 2,6-toluilendiizocianat); 1,5-naftalindiizocianat (NDI); 4,4-metilendifenildiizocianat (MDI), metilendifenildiizocianat (60% 2,4-40% 4,4), precum şi MDI pur. D. se obţin industrial prin fosgenarea aminelor primare sau a sărurilor lor. Reacţia de fosgenare este aproape exclusiv utilizată pentru sinteza izocianatilor. Principiul sintezei toluilendiizocianatului prezintă următoarele faze principale: nitrarea toluenului, hidrogenarea dinitrotoluenului şi fosgenarea conform următoarei scheme de principiu:

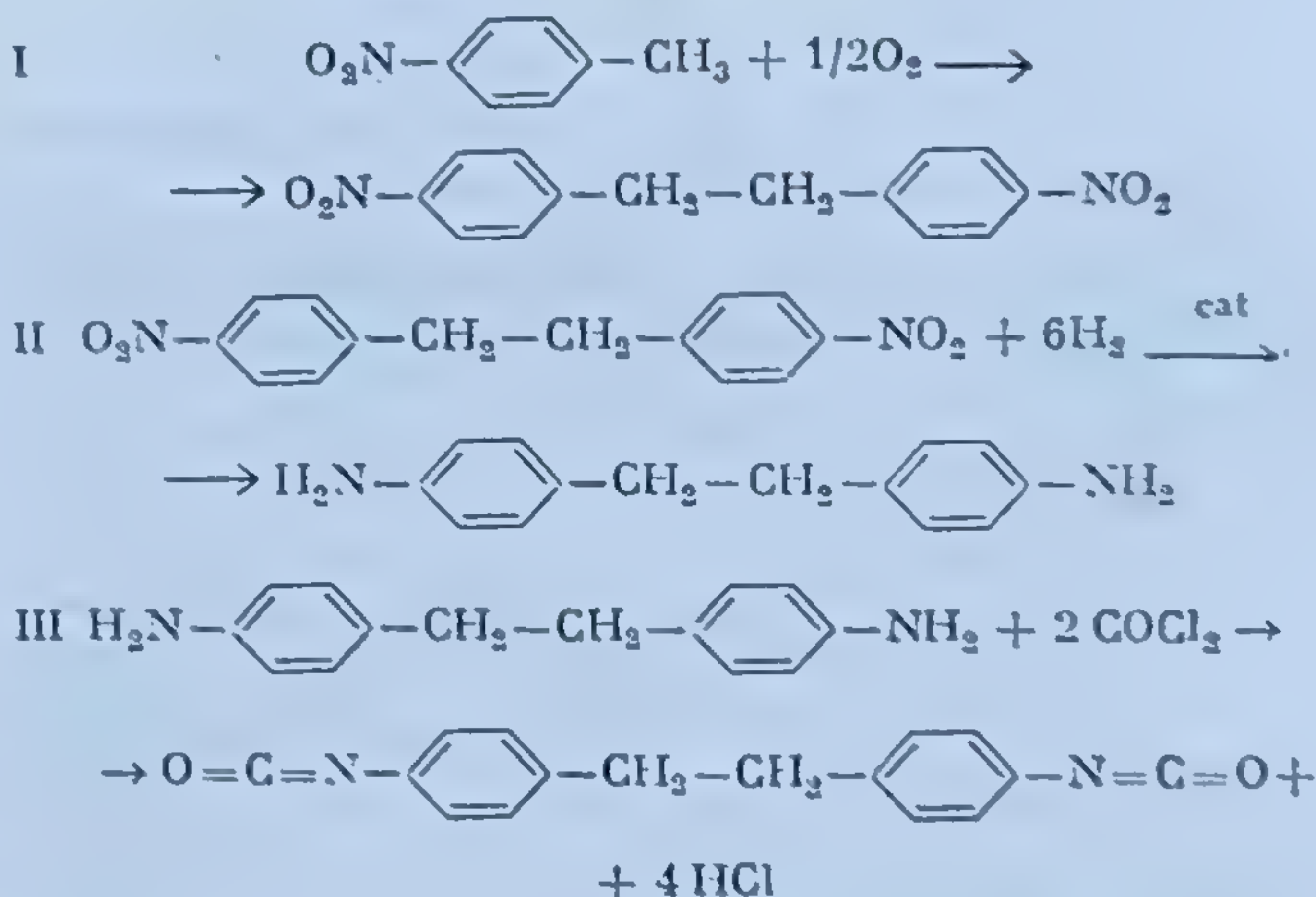
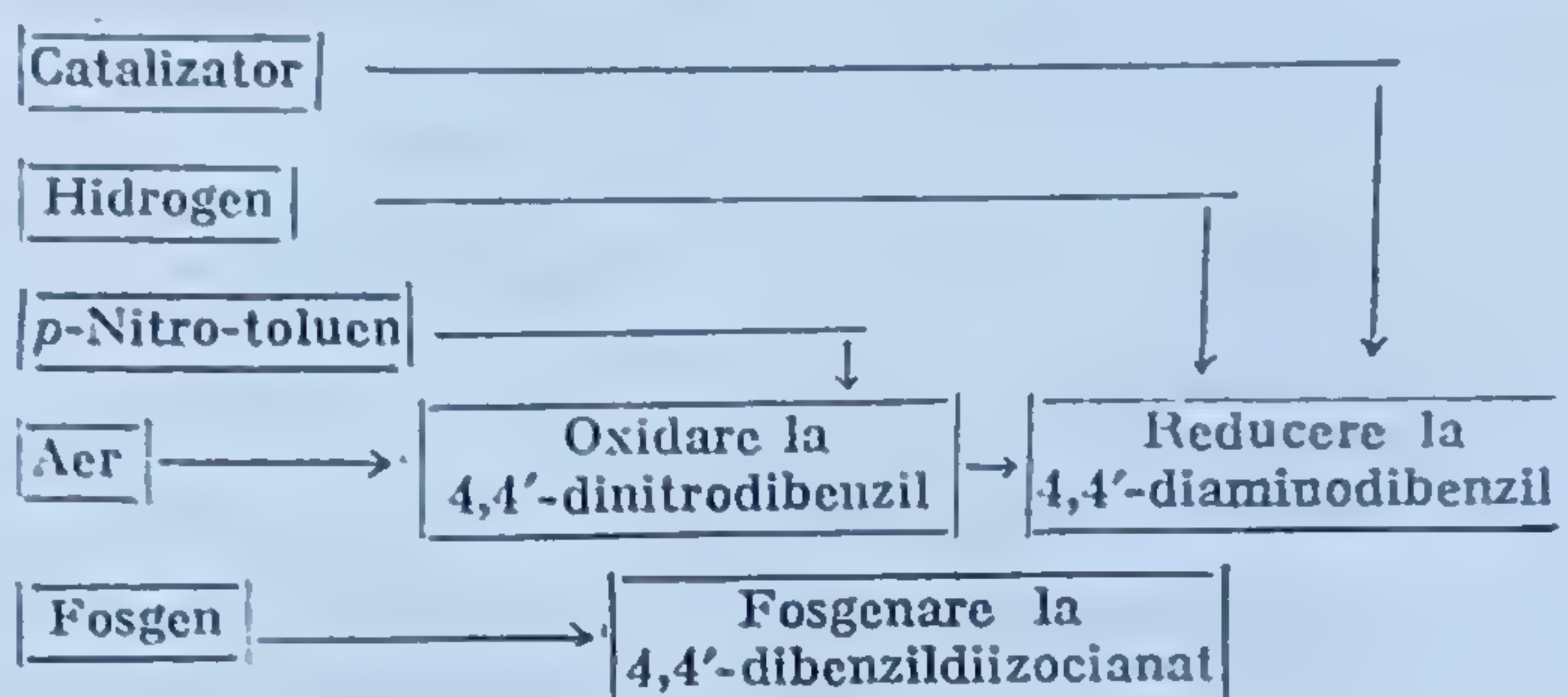


În funcţie de conducerea procesului se obţine TDI-100; TDI-80; TDI-65. În industrie se aplică mai multe procedee continue sau discontinue. Indiferent de detaliile tehnologice aplicate, funcţionarea cu fosgen presupune exigenţe şi măsuri tehnice deosebite. Datorită pericolozităţii de sinteză cu fosgen marii producători orientează la ora actuală cercetarea pentru introducerea catalitică a grupei $-N=CO$ fără fosgenare. Metilendifenildiizocianatul (MDI) constituie al doilea d. de mare importanţă şi în acest caz de amestecuri de izomeri. MDI se sintetizează din anilină prin condensare cu formaldehidă şi fosgenarea metilendifenildiaminei obţinute după schema:



Proprietăţi chimice. Reactivitatea puternică a diizocianatilor se datoreşte caracterului nesaturat al grupelor $-N=C=O$. Aceste grupe reacţionează practic cu toţi compuşii chimici care au atom de hidrogen „activ”, dar şi cu ei însuşi. Adică este cea mai importantă reacţie pentru tehnică a d. cu alcooli, poliooli. Produsele macromoleculare obţinute prin poliadiţia d. se numesc poliuretani. La obţinerea spumelor poliuretane flexibile, dioxidul de carbon format în timpul conversiei este utilizat la expandarea amestecului de reacţie. Creşterea continuă a cererii de d. pe plan mondial l-a situat printre intermediarii petrochimici cu cea mai rapidă dezvoltare fiind strîns legată de dezvoltarea poliuretanilor şi, în special, a spumelor poliuretane. Pentru producţia de poliuretan d. reacţionează cu poliooli de mai multe tipuri, în funcţie de proprietăţi, realizîndu-se diferite sortimente. În special pentru

industria de autovehicule. Amestecul TDI/MDI şi noii catalizatori utilizaţi îmbunătăţesc proprietăţilor spumelor şi reduc timpul de formare. Ritmurile de creştere pentru MDI sînt superioare TDI în perioada următoare. Mari producători sînt S.U.A., R.F. Germania, U.R.S.S., Franţa, Japonia, R. D. Germană, R. P. Chineză. În R. S. România s-a realizat un d. original 4,4'-dibenzildiizocianat (DBDI) prin cercetarea Institutului de Chimie, „P. Poni” din Iaşi, industrializat pe platforma Săvineşti, care se utilizează cu rezultate bune pentru fabricarea pielii sintetice poliuretane, cu denumirea comercială „Moldotan”. Fluxul tehnologic de principiu este următorul:



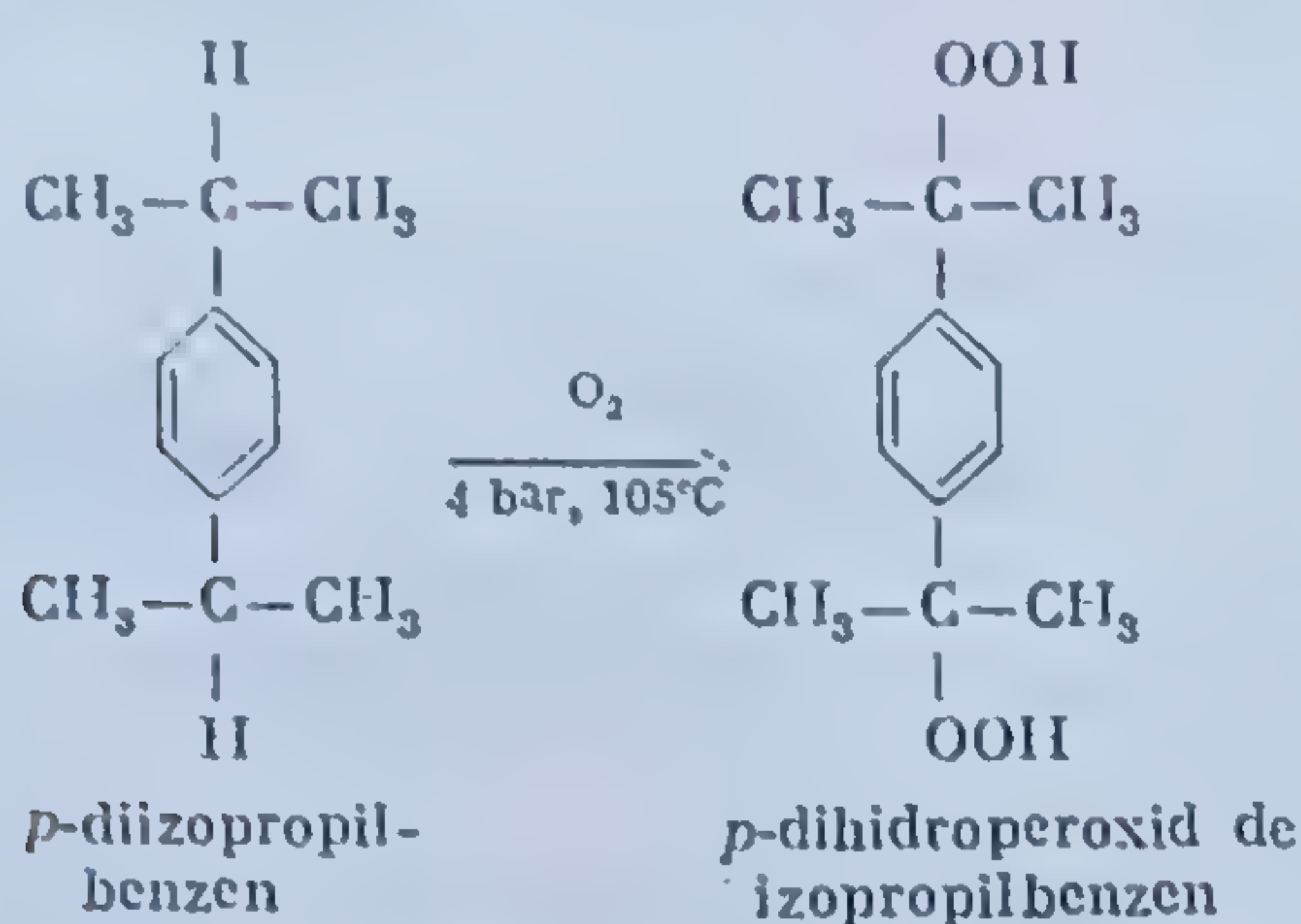
În prezent se fac cercetări în vederea simplificării procesului tehnologic de fabricare a dibenzildiizocianatului în vederea dezvoltării capacităţii.

DIIZOPROPILBENZENI, DIPB, $(C_3H_7)_2C_6H_4$, se obţin în amestec sub formă de izomeri, *orto*-, *meta*- şi *para*-DIPB, respectiv 1,2-, 1,3- şi 1,4-DIPB. Industrial se fabrică împreună cu izopropilbenzenul (cumenul), prin alchilarea benzenului cu propenă, practic în toate procedeele. Se prezintă ca un lichid clar, incolor, cu masa moleculară 162,26, punct de topire $<-55^\circ C$, temperatura de fierbere de $205^\circ C$, d_4^{25} 0,865, n_D^{25} 1,490, densitatea vaporilor în raport cu aerul 5,6, temperatura de inflamabilitate $77^\circ C$, temperatura de autoaprindere $449^\circ C$.

Procedee de fabricare. D. sînt coproduşi la alchilarea benzenului cu propenă. La alchilarea în fază lichidă, la cea $200^\circ C$ şi 25–40 bar, cu catalizator de acid fosforic pe kieselgur, pastilat şi aşezat în straturi în reactor, se formează şi d., ca şi triizopropilbenzen, butilecumen, *tert*-butilecumen, *tert*- şi pentalizopropilbenzen ş.a. Produsul grei de la coloana de separare şi purificare a cumenului, denumit poliaterilbenzen (PAB), se concentrează în d. prin distilare în vid, într-o coloană discontinuă, cu cea 50 talere, alimentată direct în fierbător. Regimul de lucru pentru separarea fracţiei de d. este: presiune 50 mmHg şi temperatura $110^\circ C$ în vîrf şi 70

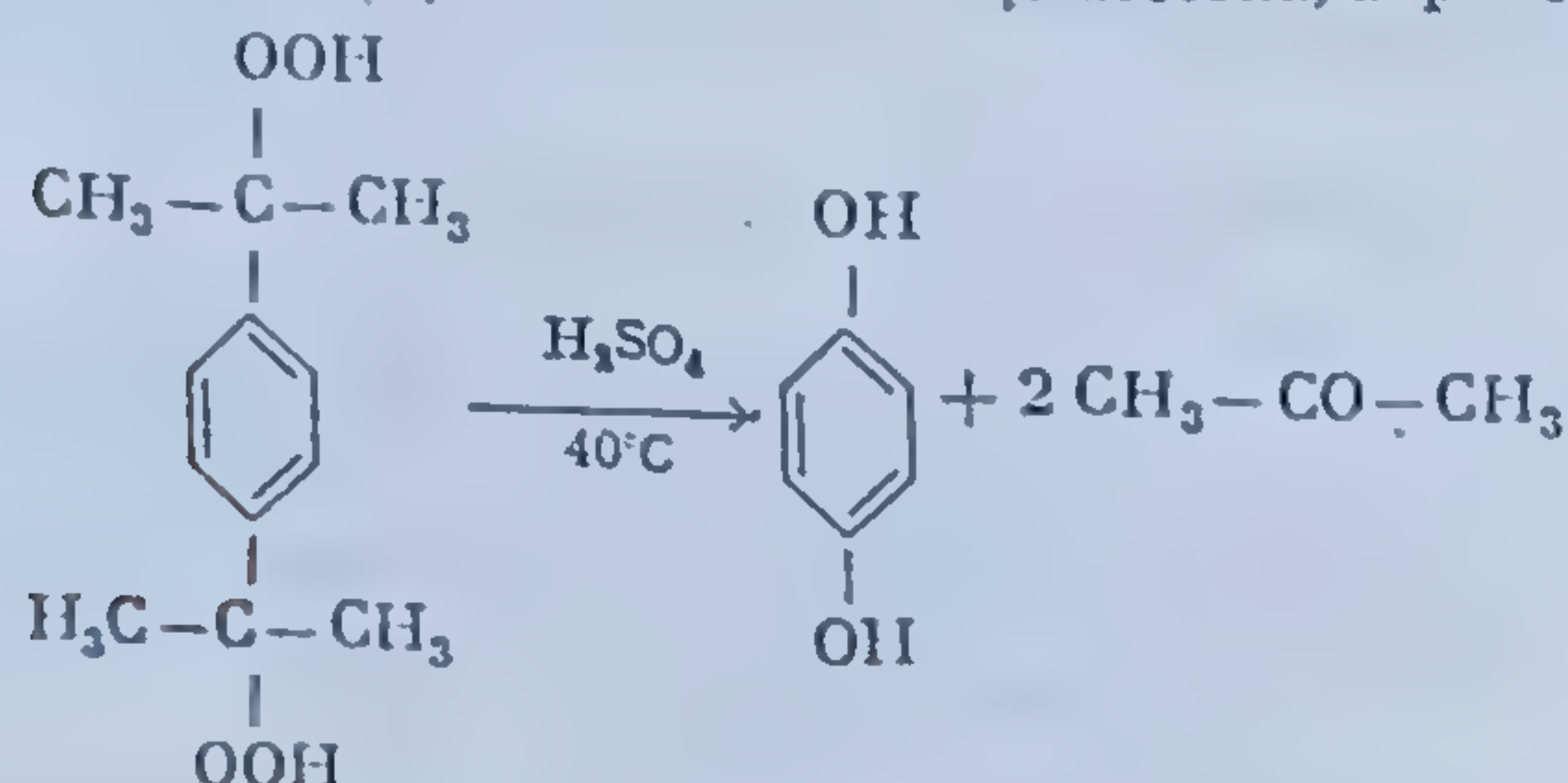
manlig și temperatura 150°C în blaz. Se pot separa după utilizări cel puțin trei fracții. Frația de d. are următoarea compoziție: d. = 35%, triizopropilbenzen = 45%, butileumen = 5%, terbutileumen = 5%, tetra- și pentaizopropilbenzen = 10%. Și la procedeele cu sistem de reacție gaz-solid, ca de exemplu la cel cu catalizator de acid fosforic pe silice, care lucrează la cea 10 bar și 350 ... 380°C, se obțin izomerii d. Raportul între izopropilbenzen și d. poate fi controlat prin raportul benzen-propenă din fluxul de alimentare al reactorului de alchilare. Utilizări. Frația d. cu compoziția menționată, care conține peste 35% izomeri, se poate rectifica în continuare pentru eliminarea celorlalți coproduși.

— Prin oxidarea cu aer a celor trei izomeri de d. se obțin hidroperoxizii corespunzători, ca de exemplu:



Acesta se folosește ca atare, ca inițiator de polimerizare pentru fabricarea unor sortimente de cauciuc.

— Prin descompunere acidă, de exemplu cu acid sulfuric la 40°C și presiunea atmosferică, din p-dihidroperoxid de izopropilbenzen se obține hidrochinonă și acetonă, după reacția:



DILATANȚĂ, efectul reologic de creștere a coeficientului de viscozitate aparent (structural), la mărirea tensiunii deformatoare, în cazul curgerii fluidelor newtoniene. Se datorează modificărilor de structură suferite de fluide în urma deformării. Curba reologică (v. fig. 1) este definită de:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta^*} n, \text{ unde } n < 1$$

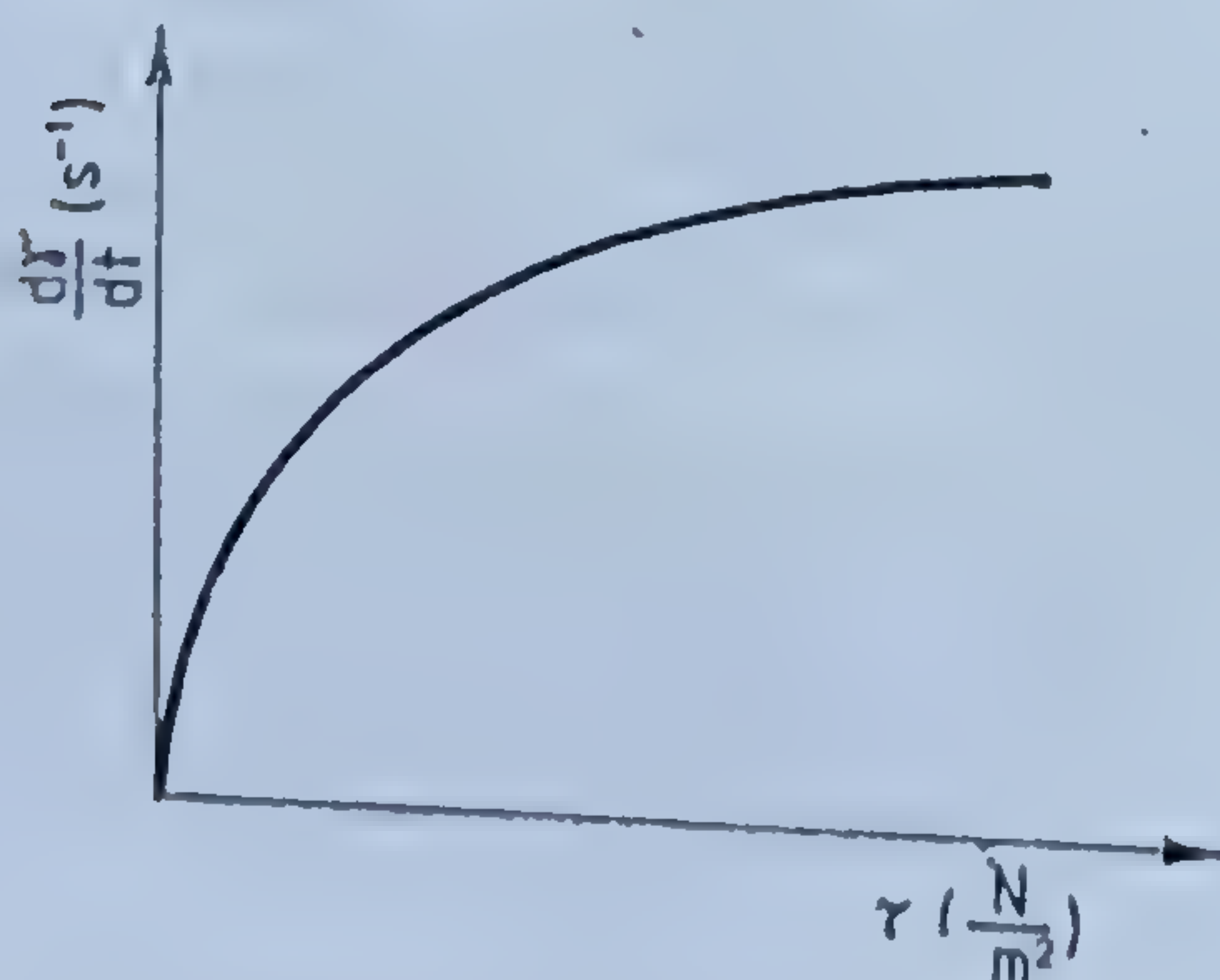


Fig. 1.

A nu se confunda cu *antitixotropia*, care reprezintă efectul de creștere a coeficientului de viscozitate aparent η^* datorat revenirii la valoarea inițială η^* a fluidelor tixotrope.

DILATOMETRIE, tehnică de măsurare a variației dimensiunilor corpurilor sub influența proceselor fizice și chimice care au loc în interiorul lor. Pentru simplitatea sa, d. este larg folosită în fizica și chimia polimerilor. Procesele fizice însoțite de variație de volum, specifice polimerilor, sînt: vitrifierea, tranzițiile de modifiții cristaline, topirea și cristalizarea, tranzițiile conformaționale în topitură. La acestea se adaugă, evident, dilatarea (contractia) termică, înțilnită la toate corpurile materiale. Între procesele chimice cu variație de volum, polimerizarea este de departe cel mai important proces din chimia compușilor macromoleculari. D. este utilizată pentru studiul desfășurării tuturor acestor procese, pentru că datele dilatometrice oglindesc, într-o măsură sau alta, anumite caracteristici specifice unui polimer dat sau în formare (dacă ne referim la procesele de polimerizare). Pentru studiul cineticii proceselor menționate, d. reprezintă tehnica unanim acceptată în cercetare. În procesele de polimerizare, trecerea moleculei de monomer de la forma cu o legătură dublă plus o legătură van der Waals la forma cu două legături simple poate fi însoțită de o contracție de volum de pînă la 20 — 30%. Contractia poate fi calculată teoretic pe baza parametrilor moleculari ai monomerului înainte și după transformarea în compus macromolecular, sau, mai simplu, pe baza volumelor molare ale monomerului (V_{mm}) și polimerului (V_{mp}) la temperatura de polimerizare, prin relația:

$$K = \frac{V_{mm} - V_{mp}}{V_{mm}}$$

În cazul homopolimerizării, simpla determinare a densității monomerului, și, respectiv, polimerului la temperatura de polimerizare este suficientă pentru determinarea contracției. În tabelul 1 (p. 158) sînt prezentate valorile experimentale și cele calculate pe baza volumelor specifice, deduse din mișcarea de rotație a moleculei de monomer în jurul legăturii polimerizabile, pentru contracțiile de polimerizare la conversie totală a unor monomeri vinilici și alilici.

În cazul copolimerizării, valoarea contracției este determinată de compoziția amestecului de monomeri și a copolimerului format. Aprecierea pe baza mediei aritmetice a concentrației de comonomeri nu se verifică decît pe un număr restrîns de cazuri. În practică, pentru un sistem dat de copolimerizare se fac determinări pentru cîteva compoziții, iar pentru restul compozițiilor se interpolează datele. Dacă unul din comonomeri nu polimerizează singur, conversia maximă la copolimerizare poate fi subunitară. De acest lucru se ține seama la aprecierea dependenței conversiei de contracția de volum. Variația de volum care are loc la vitrifierea, topirea (cristalizarea), tranzițiile de faze cristaline în polimeri se datorește variației distanței dintre atomi și molecule în cursul acestor procese fizice. Tranziția din starea cristalină în stare amorfă la un asemenea polimer, ca polistirenul, de exemplu, este însoțită de creșterea volumului cu ~7%. În același timp, prin încălzirea aceluiasi polimer de la 25°C la 100°C se înregistrează o dilatare de ~3%. Curba dilatometrică tipică a variației volumului unui polimer în funcție de temperatură este redată în fig. 1. Această curbă reflectă atât variația de dilatare termică, cît și cea cauzată de transformările fizice care au loc în polimer. Două probe de polimer de aceeași natură, dar obținute în condiții diferite, pot avea curbe dilatometrice diferite pentru că aceste curbe reflectă deosebiri de grad de ramificare sau reticulare, de puritate, prezența sau absența unor mici cantități de adaosuri micromoleculare etc. Pentru determinarea gradului de cristalinitate α al polimerilor pe baza curbei dilatometrice se folosește relația:

$$\alpha = (V_a - V)/(V_a - V_c)$$

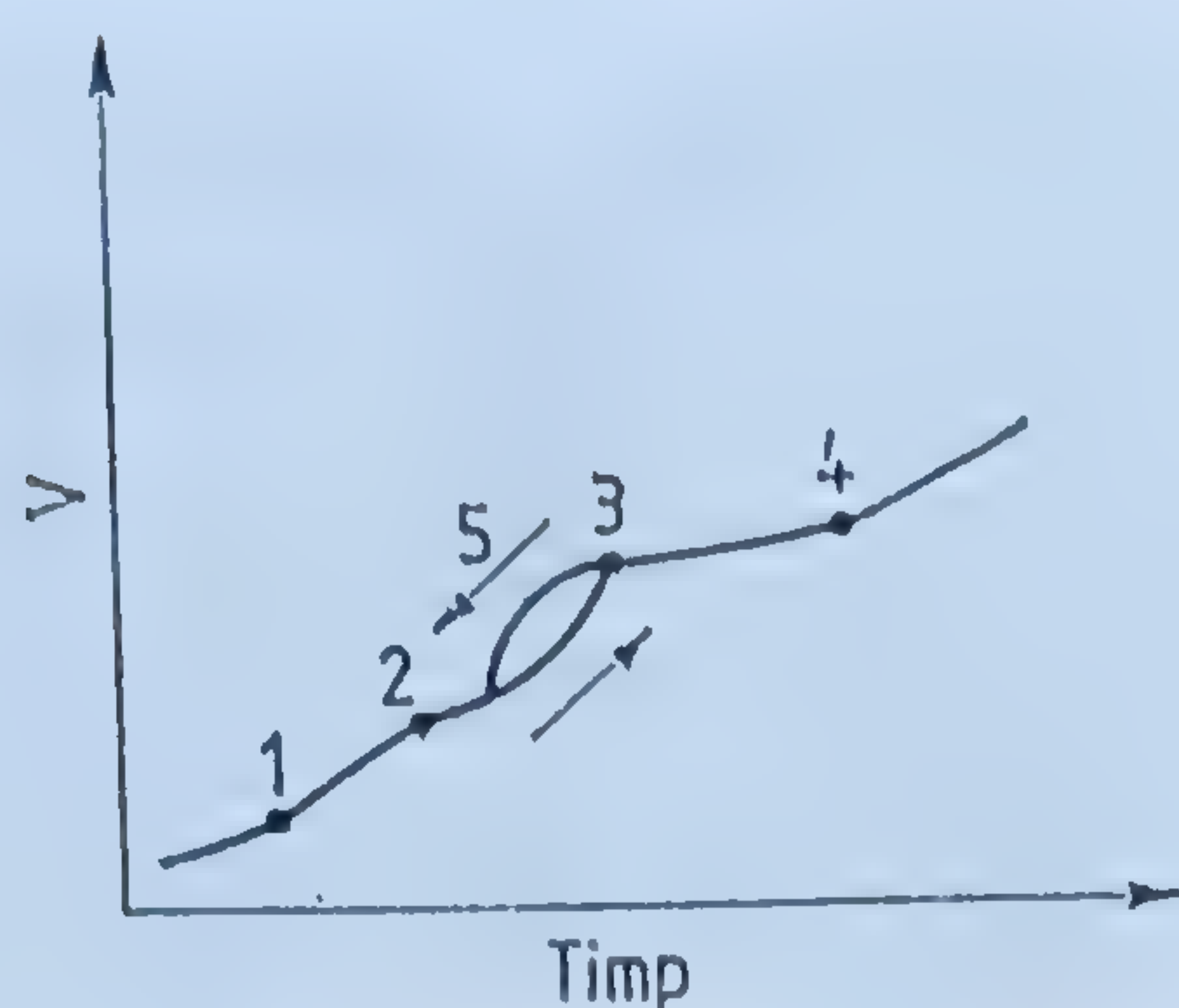


Fig. 1. Curba dilatometrică tipică a unui polimer:
1 — vitrifierea; 2 — tranziție cristal-cristal; 3 — topirea;
4 — tranziție conformațională în topitură; 5 — cristalizarea.

unde V_a , V_k , V reprezintă volumul specific al polimerului amorf, la temperatura de determinare (dedus prin extrapolarea la această temperatură a curbei de variație a volumului specific al topiturii), volumul specific al polimerului total cristalin (calculat din parametrii celei cristaline elementare, obținuți, de exemplu, prin spectroscopia de radiații X), respectiv volumul specific al polimerului la temperatura dată. Cinetica proceselor fizice, în particular cinetica proceselor de cristalizare, depinde de temperatura la care se desfășoară procesul. În fig. 2 sunt prezentate curbele cinetice ale cristalizării polipropenii izotactice din topitură, la diferite temperaturi, sub forma variației volumului în timp. Tehnica dilatometrică permite studierea proceselor fizice și chimice și sub alte aspecte. Ținând seama de efectul termic al proceselor de polimerizare s-au elaborat, de exemplu, metode de determinare a constantelor vitezelor reacțiilor de propagare și terminare în polimerizarea radicalică, metode de determinare a căldurii de polimerizare etc. Pentru determinarea constantelor de viteză se studiază perioada inițială foarte scurtă (sub 30 s) a procesului de polimerizare, când acesta decurge practic adiabatic și dilatarea termică este mult mai mare decât contracția de polimerizare. Instrumentele cu care se fac măsurătorile dilatometrice se numesc *dilatometre*. Dilatometrele pentru studiul polimerizării se confecționează practic numai din sticlă și constau din (fig. 3) vasul de reacție din sticlă, 1, și capilara în care se urmărește variația de volum, 2. La acestea se adaugă echipamentele anexe pentru dozarea componentelor amestecului de reacție (solvent, monomer, catalizator etc.), pentru agitarea amestecului, pentru încăl-

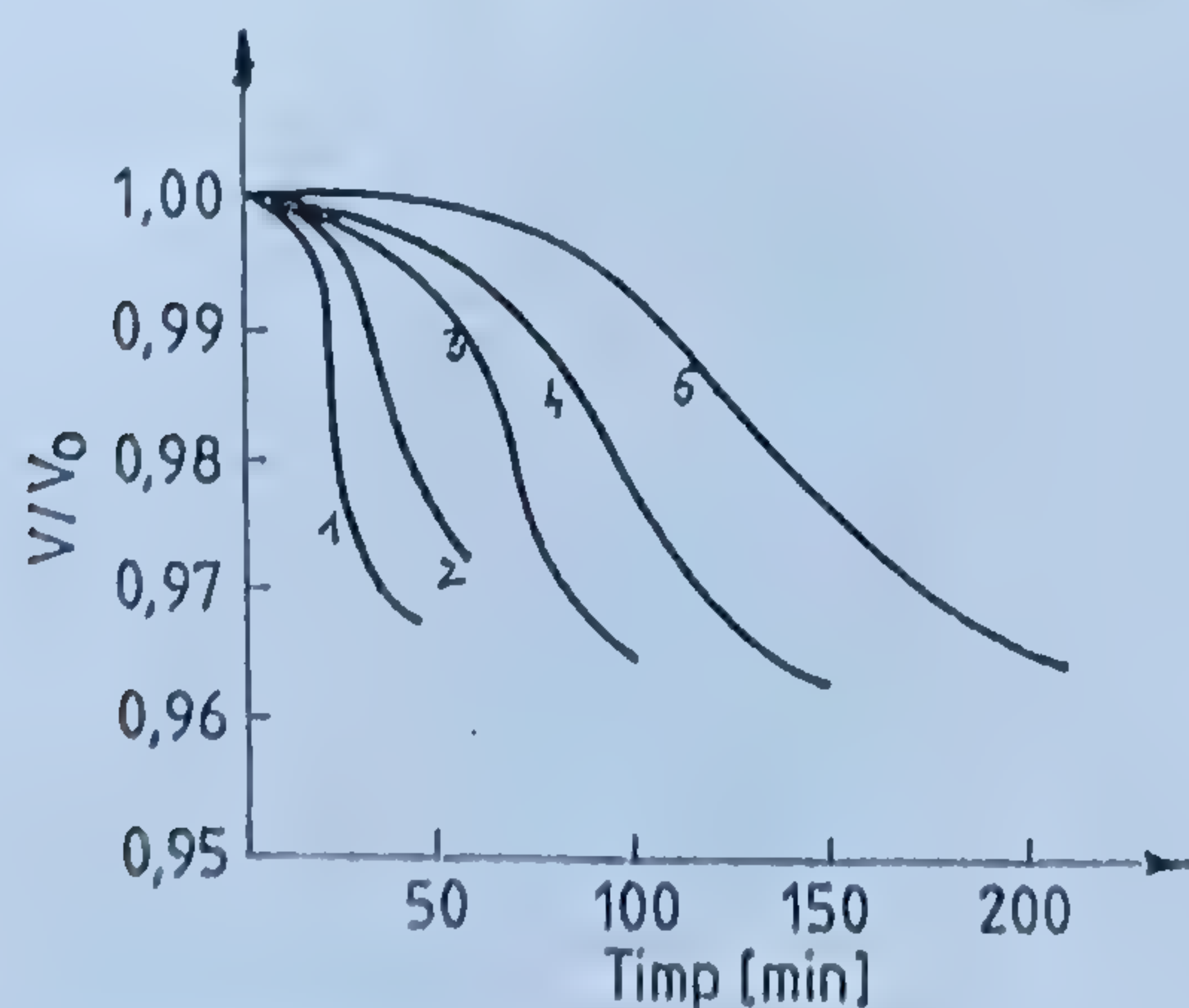


Fig. 2. Variația de volum în timp a polipropenii izotactice la cristalizarea din topitură la diferite temperaturi:
1 — 130°C; 2 — 132,5°C; 3 — 135°C; 4 — 138°C; 5 — 140°C;
 V_0 — volumul inițial al probei; V — volumul curent.

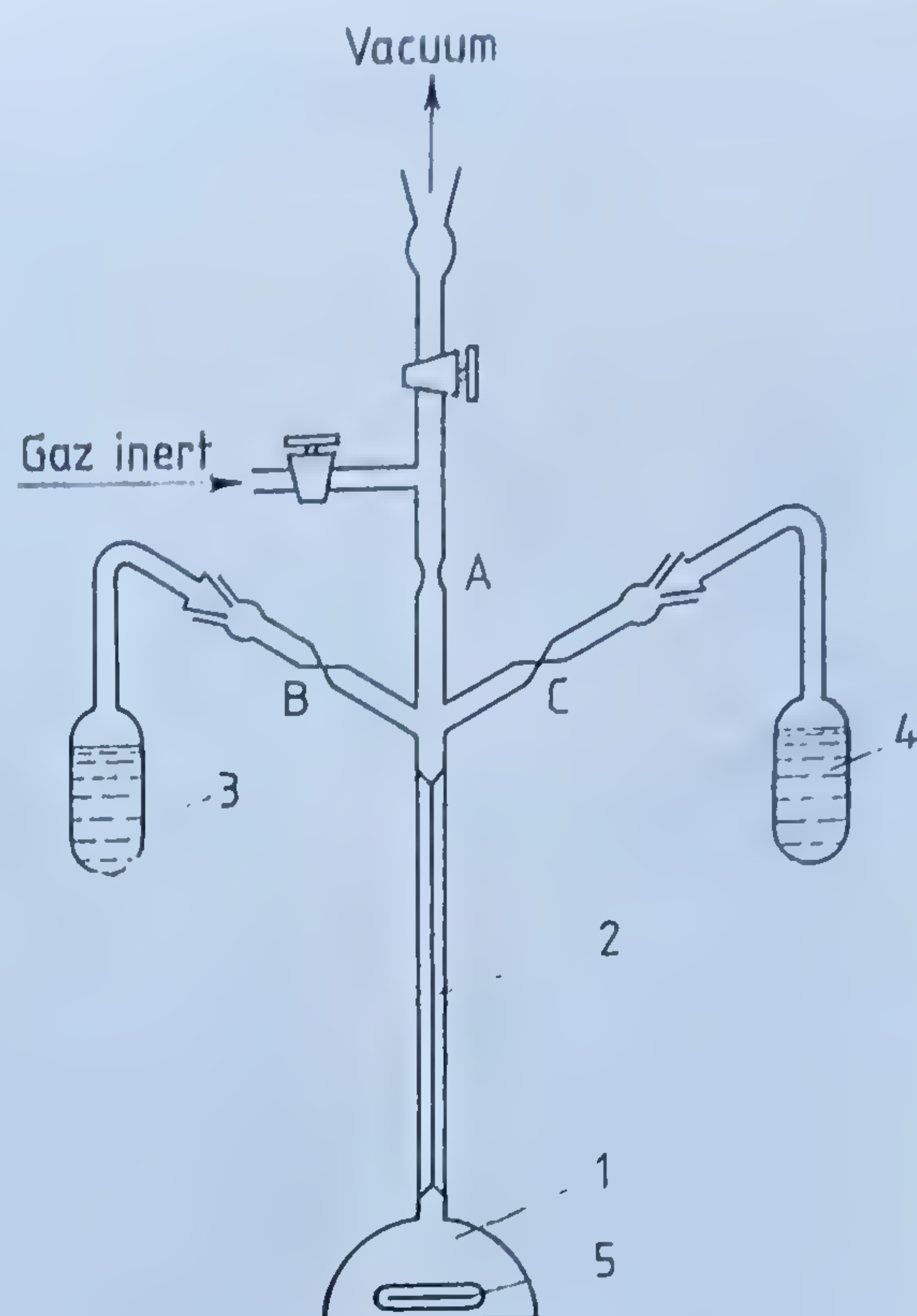


Fig. 3. Dilatometru pentru studiul de polimerizare:
1 — rezervor de reacție; 2 — capilară; 3 — rezervor de solvent;
4 — rezervor de monomer; 5 — agitator magnetic;
A, B, C — strangulări pentru închidere la flacără.

zire și termostatare. Pentru studiul proceselor de polimerizare care decurg cu viteză moderată sau cu degajare relativ redusă de căldură, se pot folosi dilatometre fără agitare, cu secțiunea vasului de reacție suficient de mică pentru evitarea apariției unui gradient termic în masa de reacție. Întrucât, pentru a se putea face citirile pe capilară, aceasta, de regulă, nu se introduce în baia de termostatare, volumul capilarelor trebuie să fie cât mai mic în raport cu volumul vasului de reacție. Se folosesc capilare calibrate cu diametrul 0,3–2,0 mm și lungimea de 200–400 mm, în funcție de volumul total al dilatometrului. Se recomandă ca sticla din care se confecționează dilatometru să fie inertă la componenții chimici cu care vine în contact și să aibă un coeficient de dilatare termică cât mai mic. Dispozitivul de încălzire a băii de termostatare trebuie să mențină temperatura, pe cât posibil, constantă — într-un interval de 0,01...0,001°C — pentru a se evita orice fluctuație de volum din cauza dilatării termice. Termostatarea este, de obicei, automatizată la un grad ridicat de precizie și sensibilitate. Dacă din cauza naturii masei de reacție apare pericolul întreruperii coloanei de lichid în capilară, în timpul polimerizării, capilara poate fi umplută pe toată lungimea sa aflată în afara băii de termostatare cu un lichid inert. Este bine ca acest lichid dilatometric să nu fie miscibil cu masa de reacție. În cazul d. proceselor fizice în polimeri se folosesc dilatometre de tipul celui descris anterior, neechipate însă cu dispozitivul de dozare și agitare. Aceste dilatometre au capilara atașată la bulb, prin intermediul unui șlif prin care se poate introduce proba de polimer solid, al cărui volum este determinat în prealabil. Ca lichid dilatometric se poate folosi mercurul (pentru temperaturi de –38...300°C) sau un compus silico-organic (până la –100°C), inert față de polimer. Pentru studiul unor procese de polimerizare mai complicate (în medii foarte viscoase, medii eterogene, la presiune înaltă) se folosesc dilatometre de altă con-

Tabelul 1

Valorile observate și calculate ale contracției pentru monomeri vinilici și alilici la conversie totală

Monomer	Greutate specifică monomer	Greutate specifică polimer	Contracție observată %	Volumul echivalent de rotație Λ	Contracție calculată %
Clorură de vinil	0,919	1,406	34,4	94	34,4
Acrilonitril	0,797	21,17	31,0	106	31,0
Bromură de viniliden	2,178	3,053	28,7	131	25,7
Clorură de viniliden	1,22	1,71	28,6	109	30,4
Bromură de vinil	1,512	2,075	27,3	99	32,8
Metacrilonitril	0,800	1,10	27,0	141	24,3
Metacrilat de metil	0,940	1,19	21,2 (29,0)*	172	20,1
Acetat de vinil	0,932	1,19	20,9	161	20,6
Dialilsuccinat	1,056	1,30	18,8	184	18,4
Metacrilat de etil	0,911	1,11	17,8	195	17,8
Dialilmaleat	1,077	1,30	17,2	184	18,8
Metacrilat de <i>n</i> -propil	0,902	1,06	15,0	227	15,5
Stiren	0,907	1,06	14,5 (16,0)*	240	14,7
Metacrilat de <i>n</i> -butil	0,889	1,05	14,3	263	13,5
N-Vinilcarbazol	24,1% } 45,1% } 30,8% }	0,962	1,115	283	12,6
Stiren					
Metacrilat de metil					
Metacrilat de <i>i</i> -butil	0,889	1,02	12,9	298	12,0
N-Vinilcarbazol	25,4% } 35,6% } 39,0~ }	0,975	1,112	273	13,0
Stiren					
Metacrilat de metil					
Dialilftalat	1,12	1,27	11,8	302	11,8
N-Vinilcarbazol	42,3% } 32,4% } 25,3% }	1,003	1,137	320	11,2
Stiren					
Metacrilat de metil					
40% Polistiren în stiren	0,989	1,06	8,1	400	9,0
50/50 Dialilftalat-dietilenglicolmaleat ^{a)}	1,20	1,31	8,4	387	9,7
Dialiltetracloroftalat	1,36	1,49	8,2	412	8,8
N-Vinilcarbazol	1,11	1,20	7,5	533	6,9
2-Vinildibenzofuran	1,13	1,20	5,8	535	6,8
1-Vinilpiren	1,16	1,23	6,0	802	4,6
Dialilftalat prepolimer ^{b)}	1,23	1,27	3,3	1230	3,0

^{a)} Volumul echivalent de rotație al dietilenglicolmaleatului ce nu formează homopolimer solid este 584

^{b)} Cu 24% nesaturare inițială

* Surse diferite

strucție decât cea clasică, prezentată în fig. 3. În fig. 4 este reprezentat un dilatometru numit „cu celulă autonomă”. Amestecul de polimerizare este introdus în celula 1 și nu vine în contact cu lichidul dilatometric, 3. Contracția masei de reacție pe măsură ce avansează polimerizarea se transmite prin intermediul lichidului dilatometric la traductorul 4. Determinările experimentale în studierea proceselor de polimerizare constau în dozarea componentelor amestecului de reacție în cantitatea necesară umplerii dilatometrului, astfel încât nivelul masei de reacție încălzite la temperatura de reacție să poată fi citit în capilară. Volumul lichidului din capilară trebuie să fie suficient de mare pentru ca nivelul său să poată fi urmărit pe toată durata polimerizării. Nivelul din capilară se citește la intervale de timp regulate. Contracția de volum înregistrată la un moment dat reflectă valoarea conversiei monomerului la polimer, în acel moment, ținând seama de contracția de volum la conversie totală (determinată experimental în prealabil, sau luată din literatură). Pentru studiul proceselor fizice din polimeri, determinările experimentale constau în introducerea probei de polimer în dilatometru, umplerea acestuia cu un lichid dilatometric, până la un nivel ușor de urmărit în capilară pe toată durata determinării, încălzirea masei până la o temperatură mai mare

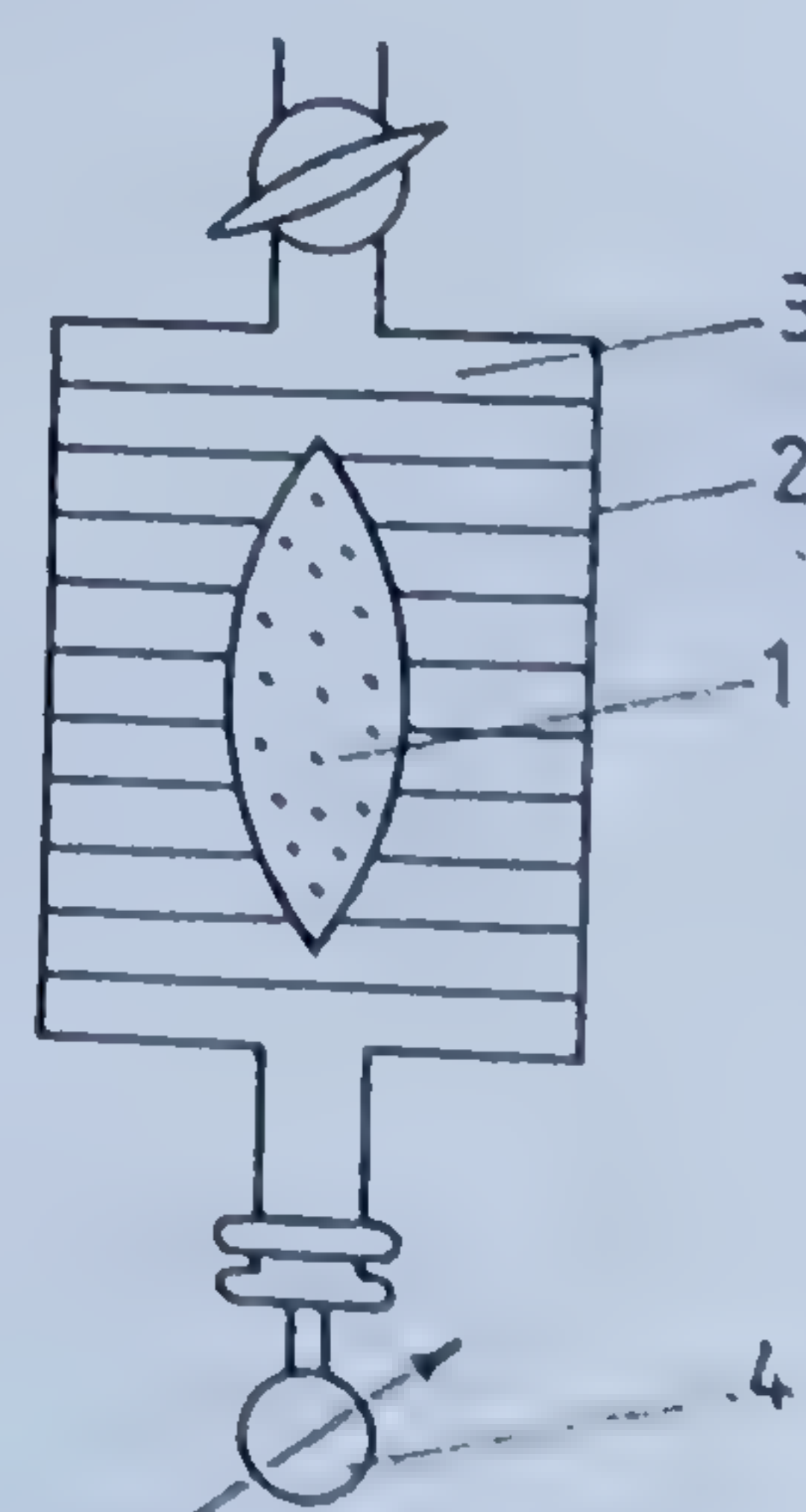


Fig. 4. Dilatometru cu celulă autonomă:
1 — celulă cu amestec de reacție; 2 — corpul dilatometrului;
3 — lichid dilatometric; 4 — traductor.

care are la care are loc procesul și termostatarea la temperatura la care procesul are loc. Se urmărește variațiile de volum (cauzate de evaporare) pe toată durata procesului care decurge în condiții izotermice.

De multe ori procesul este greu de urmărit în perioada de început, adesea nu se poate stabili cu precizie momentul la care s-a oprit și nu se poate ști când s-a terminat răcirea probei până la temperatura fixată și a încetat contracția sa termică. În cazul când transformarea fizică urmărită are loc cu viteză relativ mare, pot apărea supraîncălziri ale probei, procesul decurge în condiții neizotermice și peste fenomenul dilatare-contracție specific se suprapune dilatarea termică. De aceea, el nu se aplică la procesele care se desfășoară cu viteză mare. În general, studii cinetice de cristalizare, vitrifiere, tranziții ordonate cor timp îndelungat, ore sau chiar zile de urmărire.

Bibl.: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 5, Interscience Publishers, New York, 1966; *Encyclopedia Polymer*, vol. 1, Sovetskaja Enciklopedia, Moskva, 1972; Allen, R. H. M., Patrick, C. R., *Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions*, Ellis Horwood Limited, New York, 1974.

DILUANT 1. Substanță lichidă (uneori solidă sau gazoasă) care se adaugă unei soluții pentru a-i micșora concentrația, fără a-i modifica principalele proprietăți chimice sau fizice. El poate fi chiar solventul soluției, un amestec al acestuia cu alt (sau) solvent sau un amestec din cu totul alți solvenți. 2. Solvent care dizolvă o substanță macromoleculară numai în amestec cu alți solvenți. 3. Amestec de solvenți utilizat pentru a aduce la viscozitatea de aplicare un produs peliculogen. Conține atât solvenți reali, cât și nesolvenți. Alegerea componentelor se face în funcție de structura substanței peliculogene de bază. El trebuie să asigure obținerea viscozității de utilizare, ce depinde de metoda de aplicare folosită, a unei curbe de evaporare continue și treptate — care să fie adecvată metodei de uscare preconizată — și existența în ultima etapă a evaporării a unui solvent real al substanței peliculogene pentru a împiedica eventuala ei precipitare. De asemenea, capacitatea lui de a reduce viscozitatea trebuie să fie cât mai mare. El se caracterizează prin curba lui de distilare, volatilitatea sa relativă față de eterul etilic, indicele de refracție și, în special, compatibilitatea în anumite proporții cu substanța peliculogenă care trebuie diluată. El trebuie să fie incolor, omogen, pe cât posibil inodor sau cu miros plăcut, cu o culoare cât mai deschisă, stabil chimic și cu un indice de aciditate cât mai scăzut. Temperatura sa de inflamabilitate trebuie să fie cât mai ridicată, iar toxicitatea ei minimă. Conform reglementărilor moderne privind reducerea poluării mediului înconjurător trebuie să fie preferențial biodegradabil. El se clasifică, în conformitate cu STAS 6630-68, în funcție de substanța peliculogenă pentru care a fost conceput și se simbolizează cu litera D urmată de trei cifre, dintre care prima reprezintă substanța peliculogenă așa cum este simbolizată în STAS-ul amintit. Astfel, D 104 reprezintă d. pentru vopsele pe bază de ulei care conține în compoziție white spirit. D 209, D 213, D 214 și D 216 sunt utilizate la diluarea lacurilor și emailurilor pe bază de nitroceluloză și conțin cetone, esteri, alcooli și hidrocarburi aromatice în diferite rapoarte, în funcție de metoda de aplicare (dizolvare, pulverizare, pulverizare la cald, pulverizare în atmosferă cu umiditate relativă ridicată). D 309 și D 307 se folosesc la diluarea vopselelor epoxidice și conțin amestecuri de hidrocarburi aromatice și eteri de glicoli. Iar D 311, D 313 și D 317 se folosesc la diluarea lacurilor poliuretanelor și sunt formați din amestecuri de esteri, esteri ai eterilor de alcooli și hidrocarburi aromatice lipsite complet de umiditate și de solvenți cu grupe hidroxilice sau alte grupe funcționale care pot reacționa cu grupele izocianat. D 403 și D 406 se folosesc la diluarea lacurilor și emailurilor vinilice și conțin amestecuri de hidrocarburi aromatice, esteri și alcooli. D 409

este specific grundurilor reactive pe bază de butiral poli-vinilic și conține alcooli inferiori. D 502 și D 503 se folosesc pentru diluarea emailurilor alchido-melaminice cu uscare la cuptor, D 506 pentru emailurile alchidice cu uscare la aer și la 80 °C, D 509 și D 510 pentru emailurile alchidice și alchidice acrilate cu uscare la aer, iar D 517 pentru emailurile alchidice care se aplică în câmp electrostatic. Toate conțin hidrocarburi aromatice, esteri, esteri ai eterilor glicolilor, alcooli, dintre care un solvent foarte greu volatil care să asigure o bună egalizare a peliculei în faza sa finală de formare. D 603 și D 615 se folosesc la diluarea lacurilor și emailurilor alchido-ureice cu catalizator acid și conțin cetone, esteri și alcooli, iar D 903 și D 905, conținând mai ales hidrocarburi aromatice, se folosesc la diluarea vopselelor pe bază de cauciuc clorurat. Cantitatea de d. folosită uzual este de 5—15 % pentru aplicarea cu pensula sau rola și de 20—80 % pentru pulverizare și imersie; ea este recomandată de producătorul de vopsele astfel încât să se atingă viscozități de 30—40 s, determinate cu cupa viscozimetriei $\Phi = 4$ mm pentru pulverizare, 20—30 s pentru imersie, cea 60 s pentru pulverizare la presiune ridicată. Și cernelurile poligrafice se diluează înainte de folosire. Pentru cerneala rotativă neagră pentru ziare se folosesc D 123 format din uleiuri minerale, pentru cernelurile tipo și offset D 212, D 213 și D 326 conținând uleiuri vegetale și minerale. Pentru cernelurile heliografice (tipar adinc) se folosesc D 611, D 612, D 732, D 727 și D 882 care conțin hidrocarburi aromatice și alifatiche. La diluarea cernelurilor heliografice, flexografice și serigrafice se folosesc și d. acceleratori (conținând solvenți cu volatilitate ridicată) sau întăzitori (solvenți cu volatilitate scăzută) pentru a regla procesul de uscare atât pe valul de imprimare, cât și pe suportul care se tipărește în funcție de temperatura mediului ambiant în momentul tipăririi.

Bibl.: Kittel, Hans, *Farben, Lack und Kunststofflexicon*, Wissenschaftliche Verlag, GmbH Stuttgart, 1952; Gnamun, H., Sommer, W., *Lösungsmittel und Weichmachungsmittel*, Wissenschaftliche Verlag, GmbH, Stuttgart, 1958. STAS 6630-68, STAS 3122-80, STAS 3123-80.

DILUARE, operație fizică de micșorare a concentrației unei soluții a unui corp dizolvat prin adăugarea unui solvent (dizolvent) sau a unui alt lichid miscibil cu soluția respectivă. Solubilitatea substanțelor macromoleculare diferă calitativ și cantitativ de aceea a substanțelor solide nepolimerice. În procesul de dizolvare, solvitul este adus într-o stare de dispersare mai mare ca urmare a influenței solventului. În funcție de mărirea particulelor de solvit rezultat ca urmare a procesului de solvire (dizolvare) se cunosc soluții reale, soluții coloidale și dispersii. Soluțiile reale sînt formate din particule de solvit avînd mărirea de cea 10^{-8} cm, deci de ordinul de mărime al moleculelor libere. Ele sînt date de cele mai multe substanțe anorganice și de cele organice cu masă moleculară scăzută. Ele sînt lichide transparente, omogene din punct de vedere fizic. Soluțiile coloidale conțin particule de solvit de cea 10^{-5} cm pînă la 10^{-6} cm și sînt transparente sau slab opalescente. Ele prezintă unele neomogenități ale proprietăților fizice ale soluțiilor și dau efectul Tyndall de difuzare a luminii pe traiectul unei raze ca urmare a ciocnirii cu particulele solvitului. Soluțiile coloidale sînt date de obicei de substanțele macromoleculare. În dispersii, mărirea particulelor de solvit sînt și mai mari; sînt lichide eterogene în care există două faze distincte. Procesul de dizolvare constă din ruperea forțelor intermoleculare care acționează în produsul ce urmează a fi dizolvat și înlocuirea lor cu alte forțe care acționează între solvent și solvit. Procesul de dizolvare al unei macromolecule constă în realizarea unei mișcări mai accentuate a unei molecule sau a unui fragment de macromoleculă în urma căreia rămîne un loc gol care este ocupat de molecula de solvent ce este mult mai mobilă. Din punct de vedere ingineresc este un proces de difuzie controlată. În cazul polimerilor cu viscozitate ridicată, în fapt polimerul

dizolvă solventul, iar la polimeri rețiculați unde chiar segmentele de polimer se mișcă foarte greu și limitat, polimerul se gonflează și dizolvă solvent până în momentul în care forțele osmotice și de difuzie sînt balansate de forțele elastice de contractare ale macromoleculei aflată în stare de tensiune. În acest moment și sub temperatura critică de solvire există două faze — solventul pur și polimerul gonflat insolubilizat. Pentru ca procesul de dizolvare să aibă loc trebuie distruse următoarele forțe intermoleculare: forțe tip van der Waals sau London (forțe de dispersie), legături de hidrogen, forțe dipol-dipol, forțe de inducție (între dipol și dipolul indus de acesta) și uneori forțe ionice. Forțele dipol-dipol există atunci cînd moleculele conțin grupe polare ca >C=O ;

>C-O- ; >C-N= ; >C-NO_2 , care induc în moleculele învecinate dipoli pe care îi atrage. Legăturile de hidrogen apar între donatori de hidrogen, ca $-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{NHIR}$ și acceptori de hidrogen, ca $-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$; >C-O- ; >C=O . Forțele tip van der Waals sînt forțe de atracție între toate moleculele de aceeași constituție, care acționează prin electronii exteriori. Distrugerea acestor forțe are loc sub acțiunea solventului care le înlocuiește cu forțe de același tip, dar între molecule de solvent și cea de macromoleculă, moleculele solvitului și solventului avînd structuri asemănătoare. Soluțiile de polimeri prezintă proprietăți comune cu soluțiile reale de substanțe cu masă moleculară mică fiind sisteme omogene, stabile și reversibile, însă prezintă multe fenomene deosebite. Macromoleculele prezintă fenomenul de gonflare înainte de solvire prin care își măresc considerabil volumul, păstrîndu-și forma inițială. Ele tolerează cantități importante de nesolvenți fără a precipita polimerul, uneori chiar se dizolvă în amestecuri de nesolvenți (se citează exemplul clasic de dizolvare a nitrocelulozei în amestecul alcool-eter etilic). Din punctul de vedere al viscozității, soluțiile de polimeri nu se supun legii lui Newton-Poissonville. Studiul solubilității pornește de la considerentul că energia liberă a sistemului scade în cursul dizolvării, deci entropia sistemului crește. Hildebrand și Scatchard definesc parametrul de solubilitate δ ca rădăcina pătrată a densității energiei coezive care este energia potențială a moleculelor din 1 cm³ fază lichidă:

$$\delta = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{L - RT}{V}}$$

unde L este căldura molară de vaporizare, iar RT = lucrul mecanic necesar pentru evaporarea unui mol de lichid. Dacă se ia în considerare ecuația care exprimă variația energiei libere la presiune constantă $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, în care ΔG = variația energiei libere, ΔH = variația entalpiei, ΔS = variația entropiei, T = K. Energia sistemului trebuie să scadă, deci ΔG este negativ pentru ca să aibă loc dizolvarea. Pentru ca $\Delta G < 0$ trebuie ca fie a) $\Delta H < 0$ și $\Delta S > 0$, respectiv solvire exotermă cu creșterea entropiei, b) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, iar $T\Delta S < \Delta H$, respectiv solvire exotermă cu scăderea entropiei; c) $\Delta H > 0$ și $\Delta S > 0$ solvire endotermă cu creșterea entropiei, iar $T\Delta S > \Delta H$; d) $\Delta H = 0$ și $\Delta S > 0$ efect termic nul cu creșterea entropiei. Entropia este o măsură a dezordinii, respectiv a libertății de mișcare și este partea din energia liberă a sistemului care nu se poate transforma în lucru mecanic. Macromoleculele au creșteri de entropie mult mai mari decît moleculele mici din cauza posibilităților reduse de mișcare. Entalpia sistemului depinde de structura lui și de dimensiunile relative ale solvitului și solventului. Hildebrand a determinat energia coezivă și de aici parametrul de solubilitate δ din căldura de evaporare, respectiv energia necesară

pentru a separa două molecule de solvent dintre care una trece din mediul lichid în faza de vapori

$$\delta_s = \sqrt{\frac{E_s}{V_s}} = \sqrt{\frac{L - RT}{V_s}}$$

unde δ_s este parametrul de solubilitate al solventului, V_s — volumul acestuia, iar L — căldura molară de vaporizare. Acest parametru exprimă însă doar acțiunea forțelor de dispersie tip London-van der Waals. În realitate fiecare solvent mai este caracterizat prin încă doi parametri de solubilitate, unul care exprimă acțiunea legăturilor de hidrogen și a fost notat de Liebermann cu γ și altul care exprimă acțiunea dipolmomentului cauzat de structura nesimetrică a moleculelor, notat de Crowley cu μ . Charles Hansen reluînd toate lucrările privind capacitatea de dizolvare a unui solvent a stabilit că parametrul de solubilitate care caracterizează complet solventul (δ) este legat de parametrii de solubilitate ce exprimă forțele de dispersie tip van der Waals (δ_d), forțele dipolmomentului (δ_p) și forțele date de legăturile de hidrogen (δ_h) prin ecuația

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

În literatura de specialitate parametrii de solubilitate sînt exprimați fie simplificat, așa cum propune H. Burrell, fie conform propunerilor lui Hansen (v. tabelul 1). Burrell im-

Tabelul 1

Parametrii de solubilitate ai unor solvenți (după Hansen-Skaarup, J. of P.T., august, 1967, p. 511—514)

Nr. crt.	Solventul	δ	δ_d	δ_p	δ_h
1	Metanol	14,28	7,42	6,0	10,9
3	Etanol 99,9 %	12,92	7,73	4,3	9,5
4	n-Propanol	11,97	7,75	3,3	8,5
5	n-Butanol	11,30	7,81	2,8	7,7
8	2-Etilhexanol	9,85	7,78	1,6	5,8
9	Metilizobutylcarbinol	9,72	7,47	1,6	6,0
11	Etilenglicol	16,30	8,25	5,4	12,7
15A	Etilactat		7,80	3,7	6,1
20	Etilenglicolmonoetil-eter	11,88	7,85	4,5	7,0
21	Diacetonalcool	10,18	7,65	4,0	5,3
22	Acetat de etilenglicol	9,60	7,78	2,3	5,2
23	Metilglicol	12,06	7,90	4,5	8,0
24	Dioxan	10,0	9,30	0,9	3,6
27	Carbonat de propenă	13,30	9,83	8,8	2,0
29	Acetonă	9,77	7,58	5,1	3,4
30	Metiletilcetonă	9,27	7,77	4,4	2,5
31	Metilizobutylcetonă	8,57	7,49	3,0	2,0
32A	Izoforonă	9,71	8,10	4,0	3,6
33	Ciclohexanonă	9,88	8,65	4,1	2,5
33A	Tetrahidrofuran	9,52	8,22	2,8	3,9
35	Acetat de etil	9,10	7,44	2,6	4,5
36	Acetat de n-butyl	8,46	7,67	1,8	3,1
39	Nitrometan	12,30	7,70	9,2	2,5
41	2-Nitropropan	10,02	7,90	5,9	2,0
44	Etanolamină	15,48	8,35	7,6	10,4
45	Dimetilformamidă	12,14	8,52	6,7	5,5
49	Cloroform	9,21	8,65	1,5	2,8
51	Clorură de metilen	9,03	8,91	3,1	3,0
53	Tricloretilenă	9,28	8,78	1,5	2,6
58	Toluen	8,91	8,82	0,7	1,0
59A	Xilen	8,80	8,65	0,5	1,5
60	Stiren	9,30	9,07	0,5	2,0
62	Hexan	7,24	7,24	0	0
63	Ciclohexan	8,18	8,18	0	0
64	Apa	23,5	6	15,3	16,7
65	Acid acetic	10,5	7,10	3,9	6,6

Tabelul 2

Parametrii de solubilitate ai unor solvenți (H. Burrell — Fairlee Congress 1962)

Legături de hidrogen					
slabe		medii		puternice	
Solvent	δ	solvent	δ	solvent	δ
n-Pentan	7,0	dieltileter	7,4	2-etilhexanol	9,5
n-Heptan	7,4	dilzobutlicetonă	7,8	metilzobutlicarbinol	10,0
Solvesso 150	8,5	acetat de n-butil	8,5	2-etilbutanol	10,5
Toluen	8,9	butilcarbinol	8,9	n-pentanol	10,9
Tetrahidronaftalină	9,5	stalat-dibutll	9,3	n-butanol	11,4
α -Diclorbenzen	10,0	dioxan	9,9	n-propanol	11,9
Bromnaftalină	10,6	metilglicol	10,8	etanol	12,7
Nitroetan	11,1	carbonat de butenă	12,1	metanol	14,5
Acilonitril	11,8	carbonat de propenă	13,3		
Nitrometan	12,7	carbonat de etenă	14,7		

parte solvenții în trei categorii: solvenții care formează legături de hidrogen foarte puternice, solvenții cu tendință moderată de a forma legături de hidrogen și solvenții care nu formează legături de hidrogen (tabelul 2).

Parametrii de solubilitate pot fi prezentați grafic printr-un punct într-un spațiu tridimensional sau prin secțiuni plane cu coordonatele δ_a și δ_p la diferite nivele ale δ_d (fig. 1). Jean P. Teas a propus reprezentarea acestor parametri într-un

grafic triunghiular (fig. 2) în care fiecare latură reprezintă:

$$f_a = 100 \frac{\delta_a}{\delta_a + \delta_p + \delta_d}; f_p = 100 \frac{\delta_p}{\delta_a + \delta_p + \delta_d};$$

$$f_h = 100 \frac{\delta_h}{\delta_a + \delta_p + \delta_d}$$

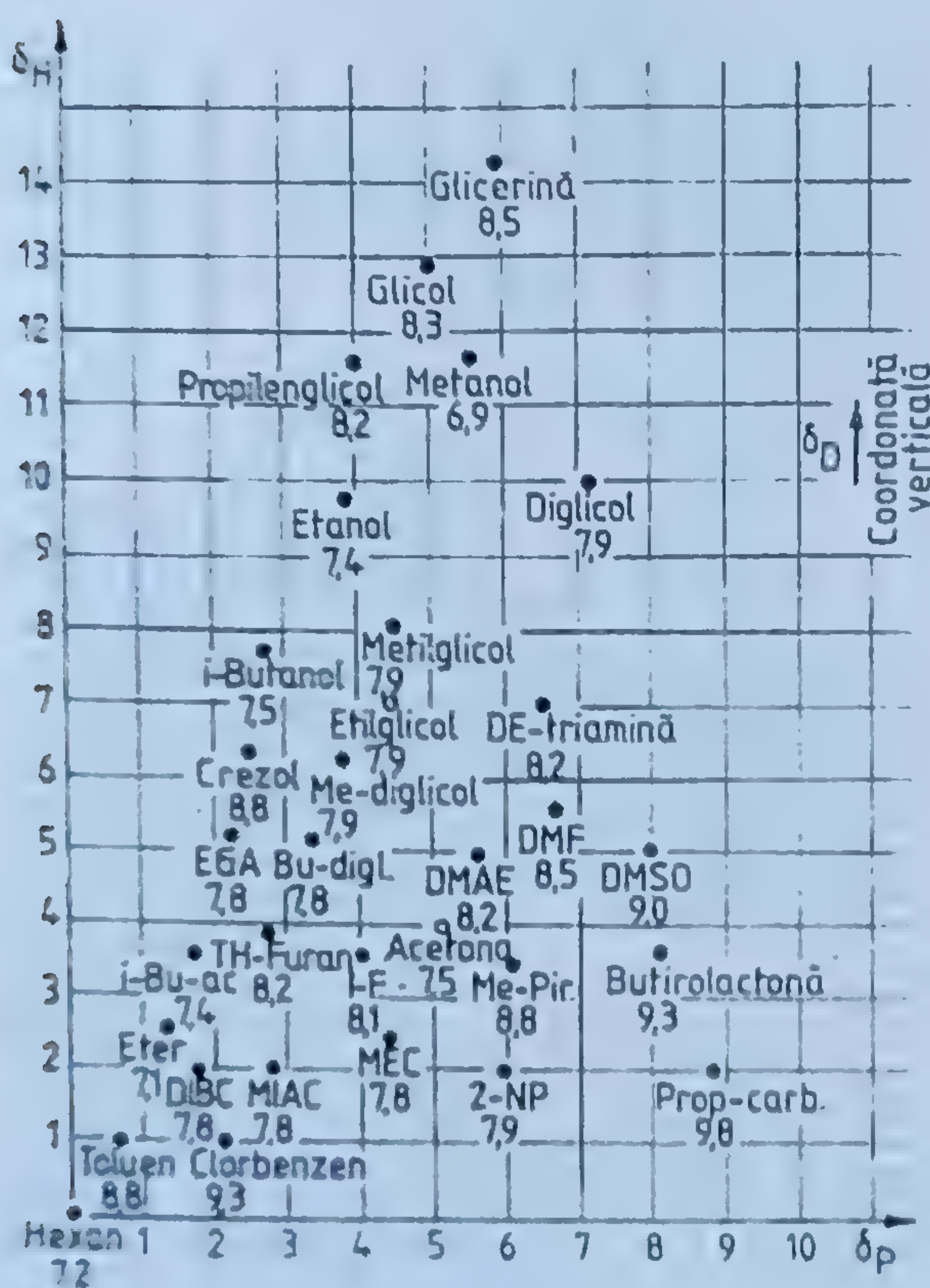
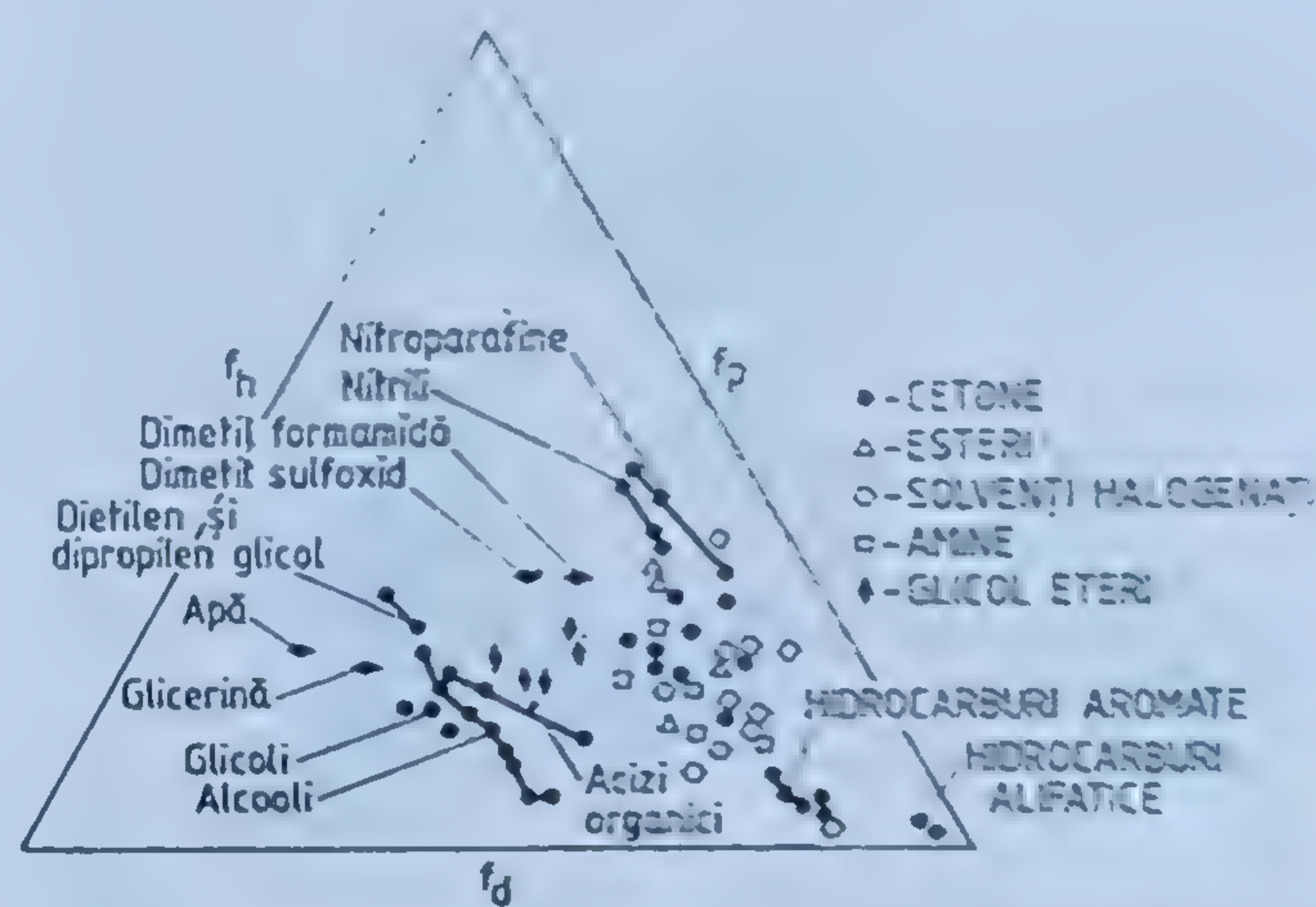
Fig. 1. Parametrii de solubilitate ai unor solvenți la $\delta_d = 7,2$.

Fig. 2. Reprezentarea grafică a parametrilor de solubilitate (după J. P. Teas).

Deoarece macromoleculele nu sînt volatile, parametrul lor de solubilitate nu poate fi calculat direct, ci numai indirect prin probe succesive de solubilitate în diferiți solvenți. H. Burrell propune în acest sens ca 1—2 g polimer solid amestecat cu solvent într-o eprubetă să fie încălzit, agitat și apoi răcit la temperatura camerei. În cazul în care polimerul este solubil se formează o soluție transparentă fără particule de gel. Concentrația soluției se alege invers proporțional cu masa moleculară a polimerului (de exemplu la rășini alchidice 40—50% solvent, copolimeri vinilici 75—85% solvent etc.). Rezultatul probelor se înscrie în reprezentarea tridimensională conform Hansen (în proiecție pe planul δ_a/δ_p) sau conform Crowley-Liebermann (trei secțiuni la $\delta = 0$ sau $\mu = 0$ sau $\gamma = 0$) în care apar ca niște suprafețe cu contur neregulat, fie sub formă de tabel conform H. Burrell (tabel 3). Studiind diagramele (fig. 3, 4, 5) se poate explica posibilitatea dizolvării unui polimer într-un amestec de doi nesol-

Tabelul 3

Parametrii de solubilitate ai unor polimeri (după H. Burrell — Congres Fatigue, 1962)

	Tendința de formare a legăturilor de hidrogen		
	slabă	moderată	puternică
Nitroceluloză RS 25 cps (uscată)	11,2–12,7	7,8–14,5	14,5
Nitroceluloză SS 0,5 s (uscată)	11,2–12,7	7,8–14,7	12,7–14,5
Acetat de celuloză LL-1	11,2–12,7	9,9–14,7	0
Acetobutirat de celuloză	11,2–12,7	8,5–14,7	12,7–14,5
Rășină alchidică 45% sola	7,0–11,2	7,4–11,9	9,5–11,9
idem 30% sola	8,4–12,5	8,4–14,7	0
idem 45% în	7,0–11,9	7,4–11,9	9,5–11,9
Rășină aminică Beetle 227–8	0	0	8,9–11,4
idem Uformite MX-61	8,4–11,2	7,4–11,1	9,5–11,1
Polimetacrilat de metil	8,9–12,7	8,5–13,4	0
Acryloid B 72	10,6–12,7	8,9–13,2	0
Rășină epoxidică 1001	10,6–11,2	8,9–13,2	0
idem 1004	0	8,4–13,2	0
idem 1007	0	8,4–13,2	0
Ester epoxi 1004-URD	8,5–11,2	7,8–9,9	0
Cauciuc clorurat	8,5–10,6	7,8–10,8	0
Copolimer vinilic VYHH	9,3–11,1	7,8–13,3	0
idem VMCH	10,6–11,2	7,8–12,2	0
Polivinilformal	0	9,9–13,2	0
Colofoniu WW	8,5–11,2	7,4–10,8	9,5–11,4
Colofoniu esterificat	7,0–10,6	7,4–10,8	9,5–10,9

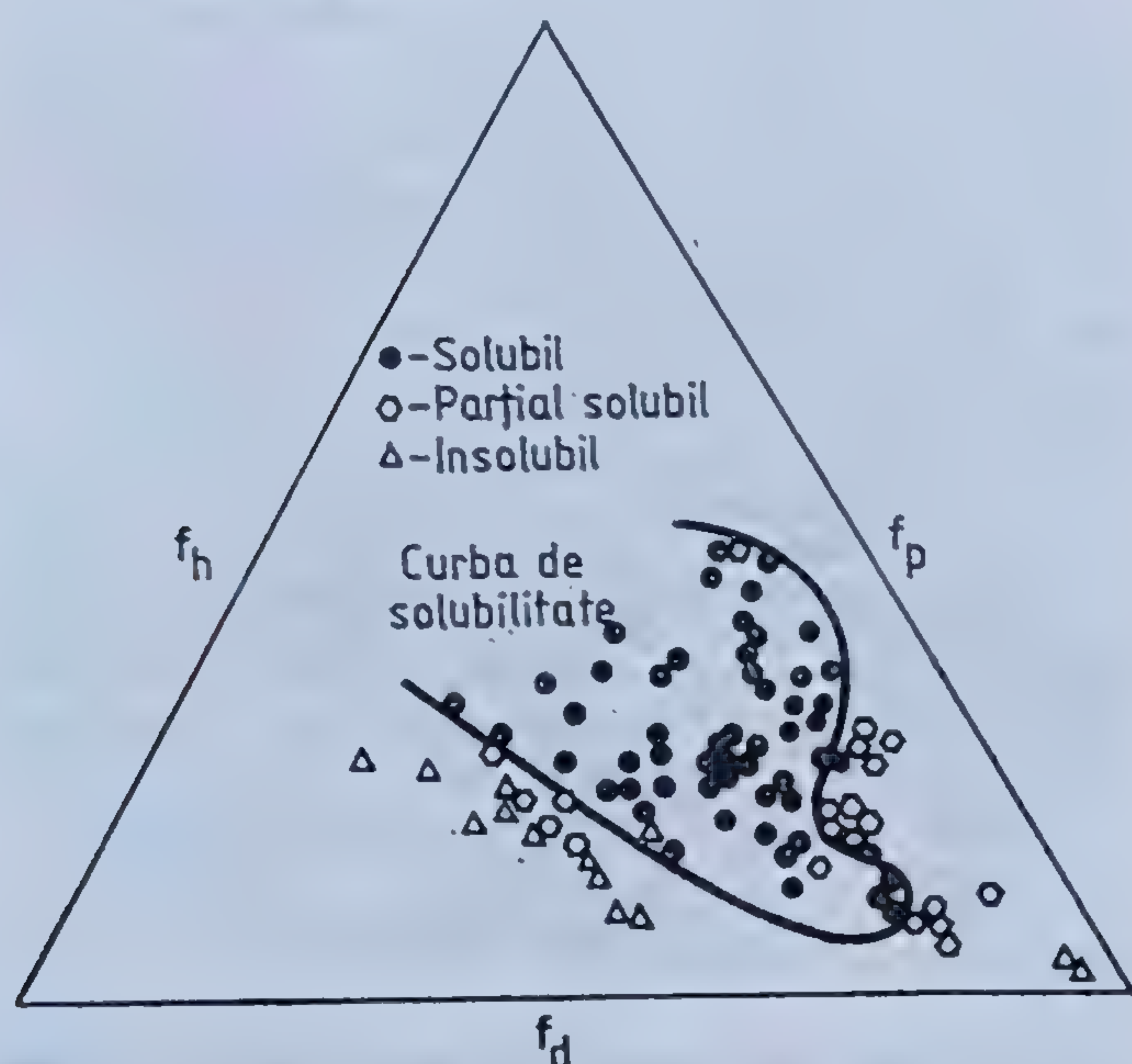


Fig. 3. Solubilitatea rășinii epoxidice 1001 (după Teas).

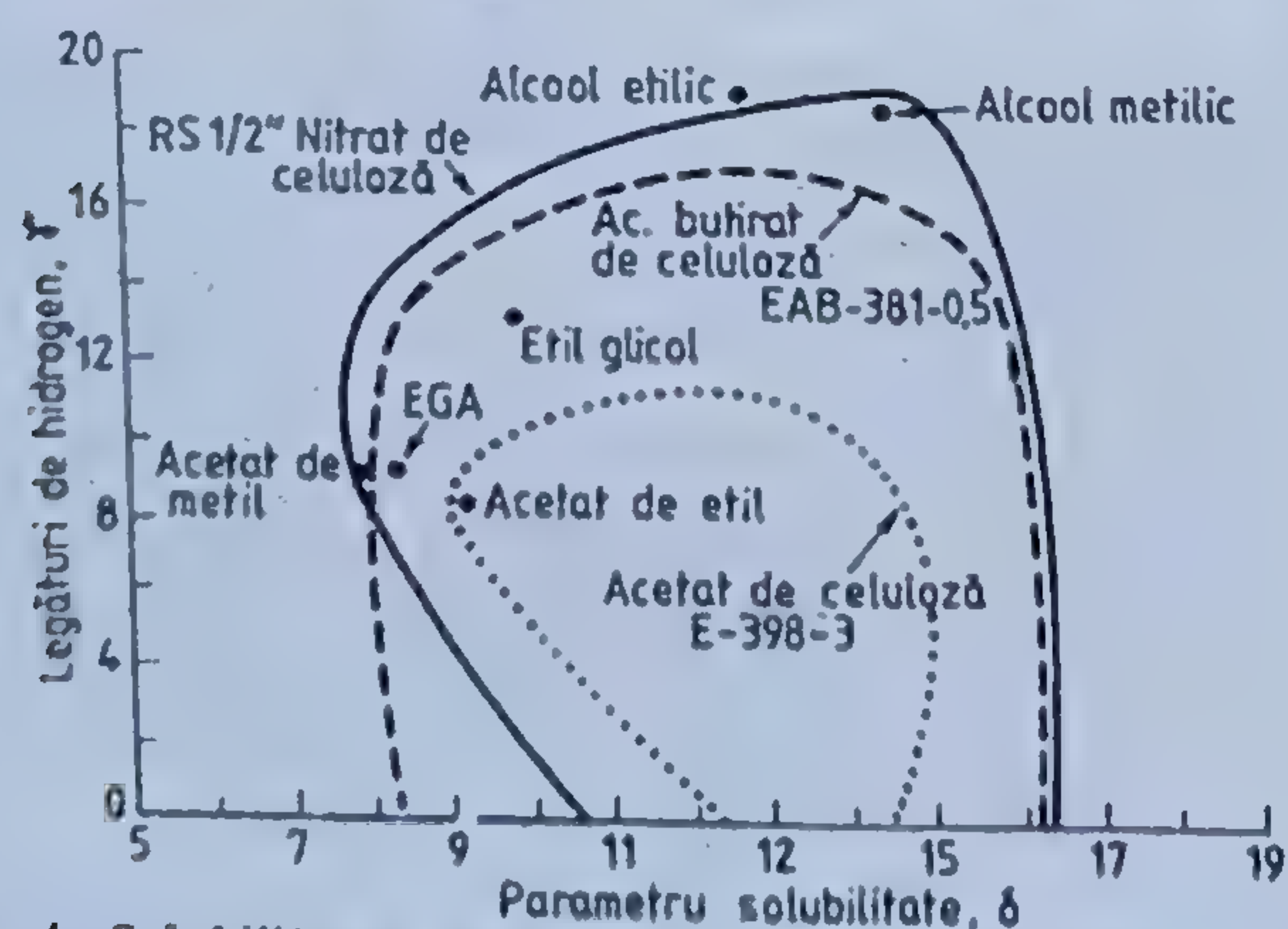
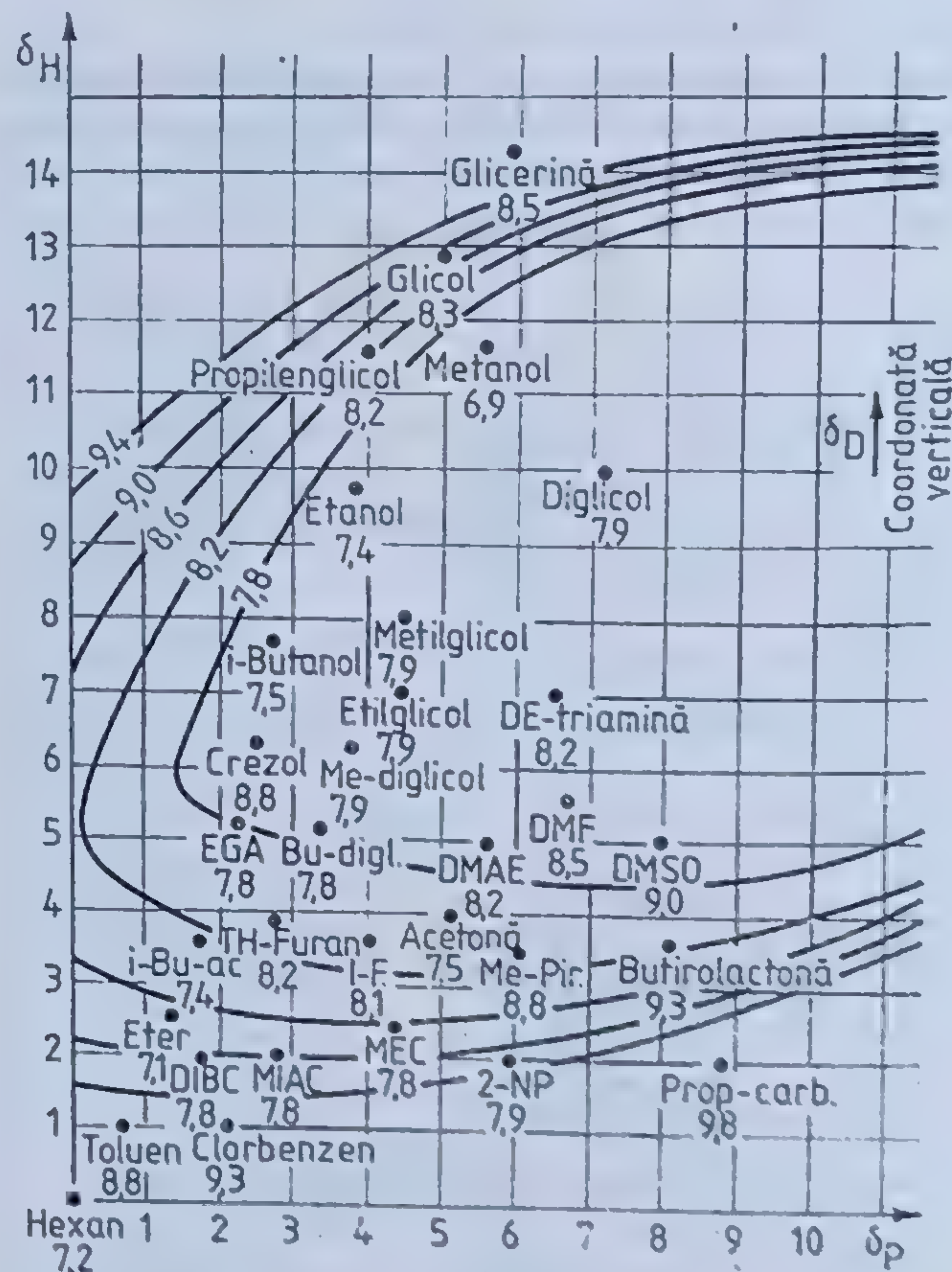
Fig. 4. Solubilitatea esterilor de celuloză la $\mu = 1,7 \pm 0,1$ (după Crowley).

Fig. 5. Domeniul de solubilitate al unei rășini ureice (după Meyer).

venți, precum și diluarea unei soluții prin adăugarea unui nesolvent sau solvent latent fără a determina insolubilizarea polimerului, precum și existența așa-zisilor solvenți latenți. H. Burrell dă exemplul nitrocelulozei în prezența unui amestec de toluen ($\delta = 8,9$ cu legături minime de hidrogen) cu alcool etilic ($\delta = 12,7$ cu legături maxime de hidrogen) și monoeterul metilic al etilenglicolului, denumit prescurtat metilglicol ($\delta = 10,8$ și tendință moderată de formare a legă-

turilor de hidrogen). Toluenul și alcoolul etilic nu sînt solvenți ai nitrocelulozei. Dacă în soluția de nitroceluloză în metilglicol se introduce toluen, δ scade și amestecul are o tendință mai scăzută de a forma legături de hidrogen și la un moment dat nitroceluloza precipită. Dacă soluția precipitată se diluează cu alcool etilic, nitroceluloza se redizolvă și se poate dilua în continuare cu toluen pînă la o anumită limită. În același mod nitroceluloza se dizolvă într-un amestec a doi nesolvenți, alcool etilic și eter etilic. În același mod soluția unui polimer se poate dilua cu solvenți latenți care sînt nesolvenți, care au parametri de solubilitate și de legături de hidrogen cu valori ori foarte ridicate ori foarte scăzute (de exemplu alcoolii, apa, acetali, esterii și cetonele superioare) care, adăugăți unor solvenți reali, activează și ușurează solubilizarea polimerului, scăzînd forțele intermoleculare sau ușurînd mobilitatea unora din fragmentele de macromoleculă (fig. 6, 7, 8).

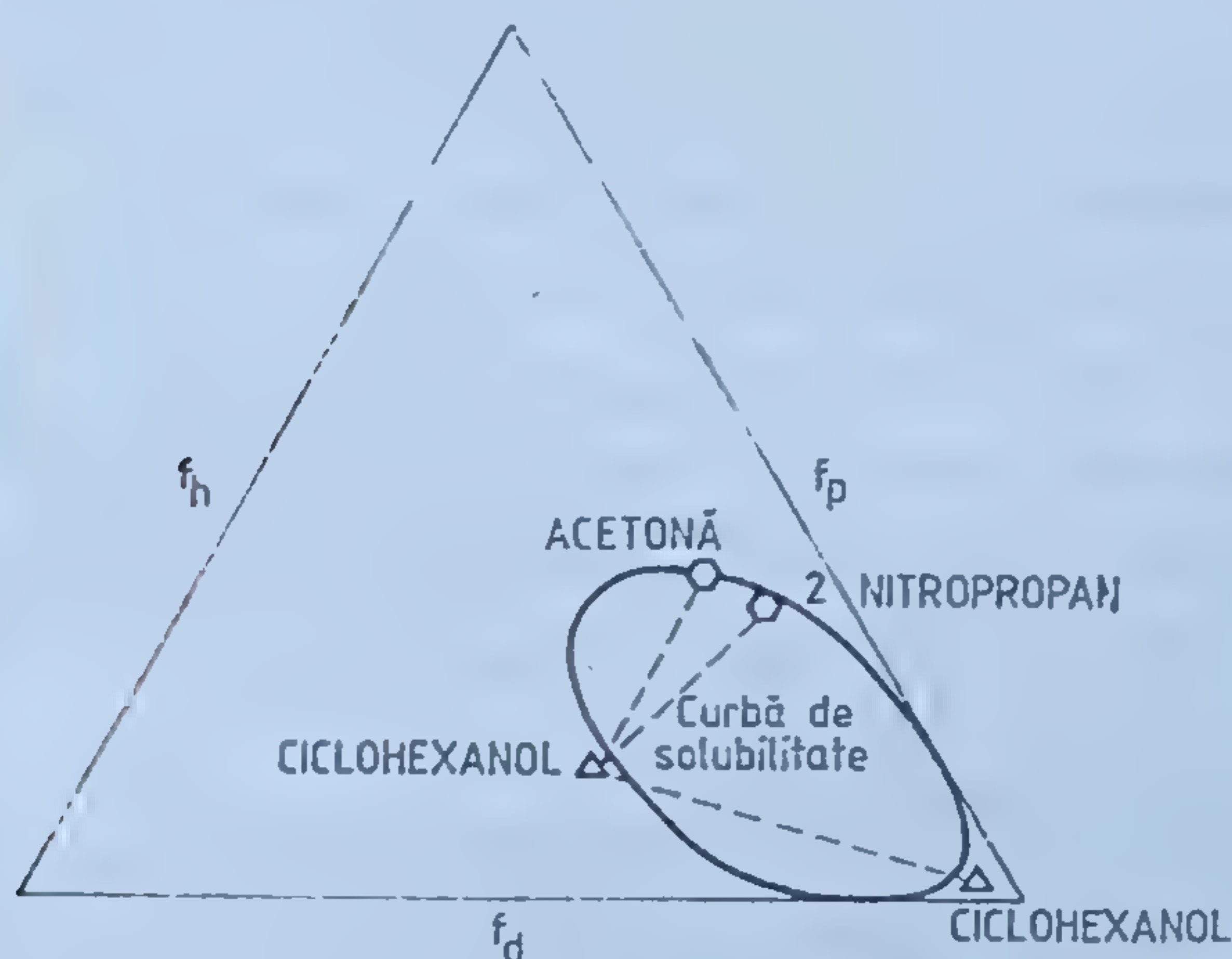


Fig. 6. Solubilitatea cauciucului clorurat P 10 în amestecuri de nesolvenți (după Teas).

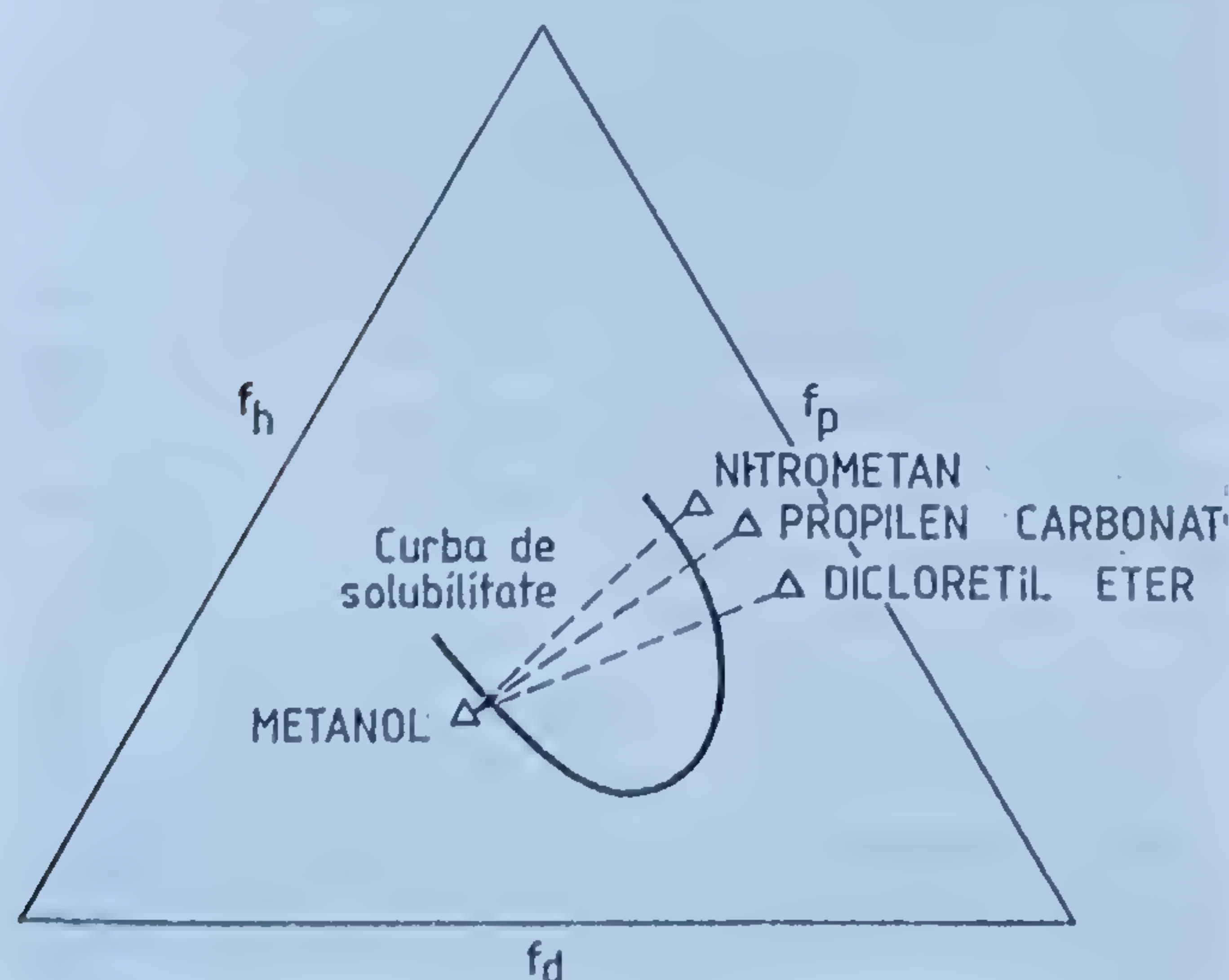


Fig. 7. Solubilitatea ligninei în amestecuri de nesolvenți (după Teas).

Aceste fenomene — δ și solubilizarea într-un amestec de nesolvenți — sînt posibile deoarece parametrii de solubilitate

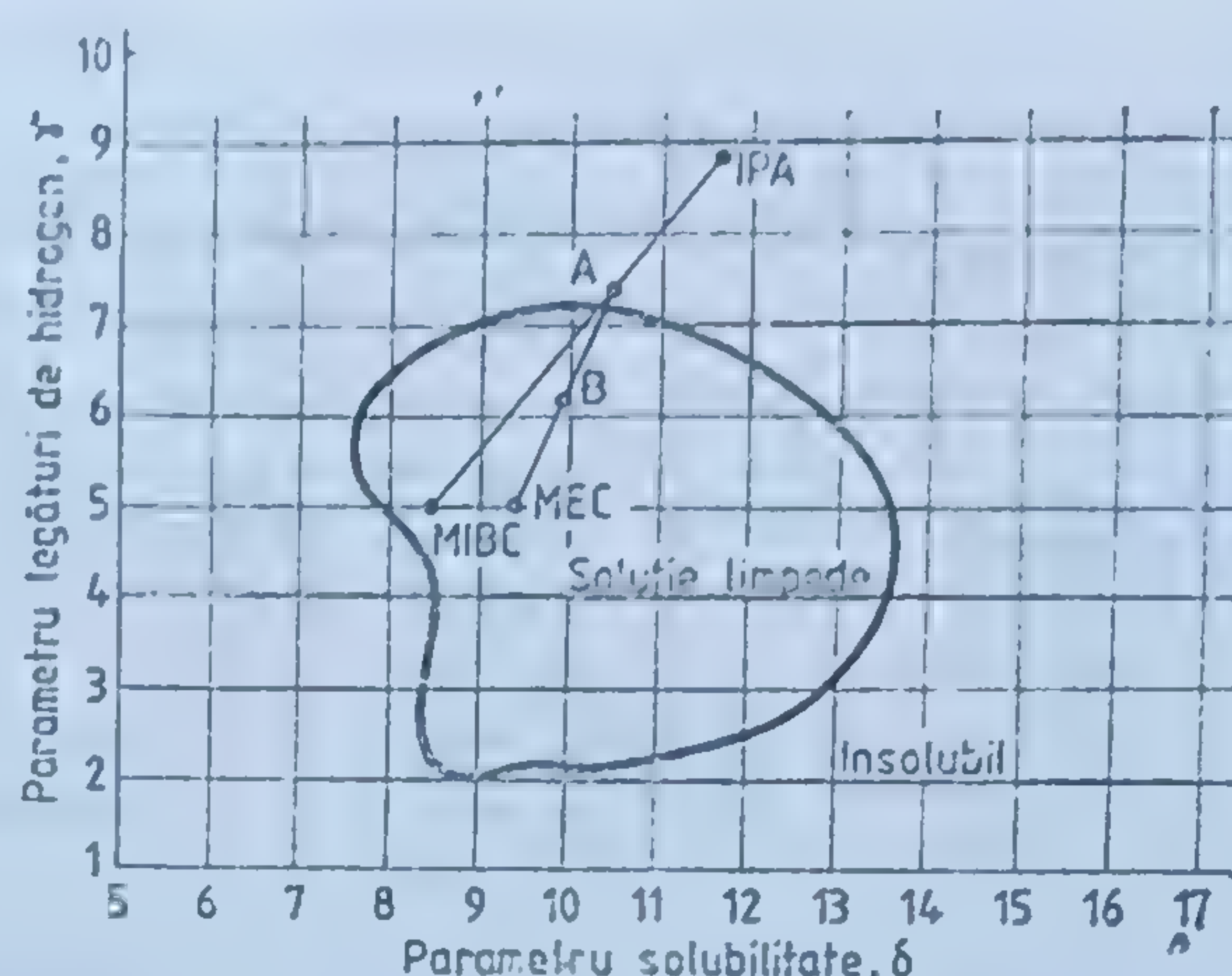


Fig. 8. Solubilitatea rășinii poliacrilice 2013 (după Du Pont).

ai unui amestec pot fi calculați din fracțiile volumetrice ale fiecărui solvent în parte:

$$\delta_{s_1+s_2} = \delta_{s_1} \frac{V_{s_1}}{V_{s_1} + V_{s_2}} + \delta_{s_2} \frac{V_{s_2}}{V_{s_1} + V_{s_2}}$$

Capacitatea de d este raportul dintre volumele de nesolvent și solvent tolerate fără precipitarea polimerului raportat la volumul de solvent. Ea depinde de structura și masa moleculară a polimerului, de concentrația de polimer din soluție, de natura solventului sau amestecului de solvenți utilizați, de natura nesolventului (diluantei) și de temperatură. Pentru nitroceluloză, H. Kittel propune valorile prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

Solvent	Diluant			
	toluen	xilen	hidrocarburi alifaticice	butanol
Acetat de etil	3,4	3,3	1,0	8,4
Acetat de <i>n</i> -butil	2,7	2,7	1,5	8,2
Acetonă	4,5	3,9	0,6	7,0
Metilzobutylcetonă	3,5	3,7	—	—
Etilenglicol	5,0	4,7	1,0	6,9
Butilglicol	4,0	3,2	2,3	—
Etilglicolacetat	2,5	2,5	1,0	7,5
Acetat de butil/butanol 9:1	3,2	—	—	—
Acetat de butil/butanol 5:5	2,9	—	—	—
Acetat de etil/etanol 5:5	3,5	—	—	—

După cum rezultă și din tabel, amestecurile de solvenți și diluanți au uneori o capacitate de d mai mare decât solventul în stare pură (de exemplu acetat de butil/butanol față de acetat de etil, față de toluen). La fel se comportă amestecul de acetat de butil/alcool etilic față de rășinile gliceroformice. Cu creșterea temperaturii în solvenții cu masă moleculară scăzută capacitatea de d crește pe cînd la acela cu masă moleculară ridicată, scade. Pentru nitroceluloză v. tabelul 5. Această comportare deosebită de evoluția capacității de d este cauzată de trecerea soluției de nitroceluloză odată cu creșterea temperaturii în stare de gel care la reducerea ei trece reversibil în soluție. Odată cu creșterea concentrației de nitro-

Tabelul 5

Solvent	Capacitatea de diluare la:		
	-10°C	+20°C	+50°C
Acetat de etil	2,48	2,58	2,62
Acetat de n-butil	2,74	2,70	2,61
Acetat de n-amil	2,60	2,52	2,26
Acetat de n-octil	1,85	1,74	1,44

celuloză în soluție, scade capacitatea de d. a nesolvenților (tabelul 6).

Tabelul 6

Nitroceluloză	Acetat de butil	Toluen	Capacitate diluare
1,0	20,0	75,0	3,75
2,0	20,0	71,0	3,55
3,0	20,0	67,0	3,35
4,0	20,0	63,0	3,15

Capacitatea de d. practică este însă mai mică decât cea teoretică sau aparentă descrisă. Ea reprezintă același raport între nesolvent (diluante) și solvent la care nici soluția și nici pelicula formată, după evaporarea amestecului de solvenți, nu sînt tulburi, deci la care polimerul suportă, fără a precipita, modificarea de compoziție a amestecului de solvenți ce are loc în cursul evaporării diferite a acestora, fiind cauzată de volatilitatea lor diferită, de temperatura de distilare diferită, de tensiunea de vapori diferită și de faptul că formează sau nu un amestec azeotrop. De multe ori nesolvenții și solvenții latenți sînt numiți și cosolvenți deoarece permit astfel de fenomene.

Studiind termodinamic solubilitatea polimerilor, Flory și Huggins au definit o constantă χ caracteristică fiecărei perechi polimer-solvent. Aceasta a fost definită ulterior prin lucrările lui Hildebrand și Scatchard:

$$\chi = C + \frac{V_s(\partial_p - \partial_s)^2}{RT}$$

Autorii consideră că diferența de parametru de solubilitate dintre polimer și solvent la care polimerul este încă solubil depinde de masa moleculară medie a polimerului și de temperatură:

$$\Delta_{\max}^2 = \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{M}} \right)^2 - \chi \right] \frac{RT}{V_s}$$

Această diferență maximă este de 1,55 la $M = 20\,000$, de 1,35 la $M = \infty$ și de 1,8 la $M = 5000$. Dezvoltînd lucrările predecesorilor, Haulait-Pirson și Huyskens introduc în calculul aptitudinii unui solvent sau amestec de solvenți de a dizolva un polimer încă doi termeni, care depind de structura polimerului. Unul exprimă cristalinitatea polimerului și poate fi calculat din temperatura de topire și de tranziție, iar celălalt efectul legăturilor de hidrogen dintre diferitele segmente ale polimerului.

Bibl.: Kittel, H., *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*, vol. 3, Verlag W. A. Colomb-Berlin, 1976; Morawetz, H.,

Macromolecules in solution, Interscience Publishers, New York, 1965; Burrell, H., *Falipee-Kongressbuch*, 1962, pg. 21-30; Gardon, J., *Journal of Paint Technology*, 38, 492, 43-47 (1966); Hansen, Ch. M., *Journal of Paint Technology*, 39, 511, 505-510; 39, 505, 104-117 (1967); Hansen, Ch. M., Skaarup, K., *Journal of Paint Technology*, 39, 511, 511-514 (1967); Teas, J. P., *Journal of Paint Technology*, 40, 516, 19-22 (1968); Haulait-Pirson, M., Huyskens, P., *Falipee Kongressbuch*, 1984, vol. II, pg. 235-254; J. Meyer zu Bexten, *Farbe und Lack*, 78, 9, 813-822 (1972).

DILUȚIE IZOTOPICĂ, metodă radioanalitică pentru determinarea concentrației unei substanțe neradioactive, compusă din mai multe elemente chimice, în care se introduce un izotop radioactiv al unuia din elementele componente, luat într-o cantitate (activitate) cunoscută. După omogenizarea izotopului radioactiv în substanța respectivă, măsurarea concentrației radioactive indică d.l. a acestuia, prin care se determină concentrația chimică a substanței.

Metoda d.l. a devenit un instrument prețios al chimiei analitice, datorită avantajelor pe care le prezintă. Principiul acestei metode constă în: se ia o cantitate determinată de radionuclid oarecare cu activitate Λ_0 și o greutate cunoscută $W_0(g)$. Se consideră un amestec ce conține o substanță inactivă (neradioactivă) de greutate W_x necunoscută, în care se dorește să se determine cantitatea unui izotop stabil ce îl conține. Radionuclidul utilizat este indicat a fi un izotop al aceluiași element, ca și izotopul stabil al substanței supuse analizei. Cantitatea de radionuclid menționată, se introduce în proba de analizat și se omogenizează, după care ultima devine radioactivă, deoarece atomii radionuclidului sau cei ai izotopului stabil din substanța inactivă se comportă identic în toate reacțiile și operațiile chimice, avînd loc un schimb izotopic. După omogenizare, dacă în amestecul respectiv există mai multe substanțe, se procedează la separarea substanței destinate analizei printr-o metodă adecvată (extracție cu solvenți, cromatografie, schimb ionic etc.). Greutatea substanței separate se notează cu $W_2(g)$ și activitatea ei cu Λ_2 . În acest caz cantitatea de substanță W_2 recuperată prin separare este egală cu $(W_x + W_0)$. Deoarece pierderile de substanță ce au loc în procesul de separare sînt proporționale cu pierderile de activitate rezultă că:

$$W_2 = (W_x + W_0) \frac{\Lambda_2}{\Lambda_0}$$

sau

$$W_x = W \frac{\Lambda_0}{\Lambda_2} - W \quad (1)$$

Pentru evitarea erorilor mari în determinarea lui W_x se recomandă ca W_0 să aibă valori mult mai mici decât W_x , astfel ca diferența dintre acești parametri să fie cât mai mare. Deoarece raportul Λ_2/W_2 reprezintă activitatea specifică (S) a probei după omogenizare, relația (1) se poate scrie și astfel:

$$W_x = W_0 \left[\frac{\Lambda_0 W_2}{\Lambda_2 W_0} - 1 \right] = W_0 \left(\frac{S_0}{S_2} - 1 \right) \quad (2)$$

În funcție de modul în care se introduce radioactivitatea în sistemul de analizat, și care constituie actualmente criteriul principal de clasificare, există mai multe variante ale metodei de d.l.:

A. D.l. cu radioizotopi. Aceasta poate fi divizată în: A.1. D.l. directă; A.2. D.l. inversă; A.3. D.l. derivată; A.4. D.l. mixtă, a unui radionuclid β cu altul γ (în analiza prin activare).

B. D.l. cu izotopi stabili, care, de asemenea, cuprind mai multe subvariante: B.1. Metoda clasică, cînd după separarea substanței destinate analizei aceasta se determină prin

una din metodele: gravimetrie, titrimetrie, spectrofotometrie etc.; B.2. D.I. substoechiometrică; B.3. D.I. însoțită de determinări radioanalitice sau de metoda reactivilor radioactivi. Dintre variantele menționate cele mai frecvent utilizate sînt: A.1., A.2., B.1. și B.2.

— D.I. directă (A.1.) impune condiția de bază ca radionuclidul să fie un izotop al elementului stabil din substanța destinată analizei și a cărui cantitate (W_0) în greutate este neglijabilă față de cea a substanței în cauză (W_x). În practica curentă greutatea radionuclidului nu se cunoaște, ci numai activitatea lui, fapt pentru care relația (1) devine:

$$W_x = W_0 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_x} \quad (3)$$

Precizia de determinare în acest caz este în strînsă dependență de precizia măsurătorii activităților Λ_0 și Λ_x , dat fiind că W_0 se măsoară gravimetric cu o precizie de cel puțin 99,9% (eroarea de $\pm 0,1\%$).

— D.I. inversă (A.2.), în general, este reversul d.I. directe, în care cantitatea necunoscută a unui radionuclid este diluată cu o cantitate cunoscută de izotop stabil. În determinările de acest gen se folosesc aceleași formule și simboluri ca în A.1. Aplicațiile analizei prin d.I. inversă sînt multiple; ele își găsesc un loc larg în analizele organice, biochimice, biologice și în activarea cu neutroni și particule încărcate.

— D.I. derivată (A.3.) se bazează pe faptul că substanța de analizat este produsul unei reacții chimice între compusul A, căruia dorim să-i cunoaștem cantitatea (concentrația), și un reactiv oarecare B, ce reacționează cu A ireversibil într-un raport stoechiometric constant, formînd un compus stabil AB. Reactivul B de obicei este marcat radioactiv cu un radioizotop adecvat scopului respectiv, căruia i se cunoaște activitatea specifică. D.I. derivată (DID) poate fi aplicată în mai multe variante, dintre care două sînt mai importante:

a) DID simplă: $A + B^* \xrightarrow{\downarrow AB} AB^* \xrightarrow{\downarrow AB} \text{Purificare}$
Se face separarea excesului de reactiv B^* , după care se măsoară activitatea produsului AB cunoscînd cantitatea de produs inactiv AB introdusă în sistem, ca purtător izotopic.

b) DID dublă: $A + B^* \xrightarrow{\downarrow (AB)^+} AB^* \xrightarrow{\downarrow (AB)^+} \text{Purificare}$
În acest caz se face, de asemenea, separarea excesului de reactiv B nereacționat, dar în loc de a introduce în sistem compusul AB neradioactiv ca purtător, pentru a diminua pierderile de produs AB^* radioactiv, se introduce același compus însă radioactiv, marcat cu un alt radioactiv decît cel din B^* , și de activitate cunoscută. În final, se măsoară activitățile, atât ale lui AB^* , cît și ale $(AB)^*$. Activitatea specifică a produsului AB^* se calculează cu ajutorul relației (4):

$$S_{AB^*} = S_{B^*} \frac{M_B}{M_{AB}} \quad (4)$$

În care S_{B^*} este activitatea specifică a reactivului marcat, iar M_B și M_{AB} sînt masele moleculare a reactivului B și, respectiv, a compusului AB. Din grupul B al variantelor de analize prin d.I. mai importantă este d.I. substoechiometrică. Această metodă înlătură necesitatea determinării activității specifice a unui radionuclid prin preparare finală după d.I. În principiu, metoda constă în următoarele: se fixează în prealabil cantitatea ce trebuie separată și totodată se alege reactivul care este cel mai potrivit pentru a reacționa cantitativ cu substanța destinată analizei. Cantitatea reactivului ce se introduce în sistem trebuie să fie mai mică decît cea a substanței cu care va intra în reacție, fapt ce duce la consumarea lui totală în reacția chimică cu substanța respectivă. Cunoscinți cantitatea exactă de reactiv introdusă, precum și compoziția chimică a produsului de reacție, se poate calcula cantitatea de substanță reacționată (W_{reac}) înaluto ca aceasta să

fie separată în ultima etapă de purificare. Pentru exemplificare considerăm că o cantitate $W_0(g)$ de soluție radioactivă căreia i se cunoaște activitatea specifică S_0 este pusă în contact cu altă soluție ce conține cantitatea necunoscută de element, notată cu W_x . Are loc un schimb izotopic, după care se procedează la purificarea produsului de reacție. În soluția finală, după purificare, și în cea originală se introduc cantități egale de reactiv marcat radioactiv. Se separă produsul de reacție în porțiuni egale, a căror activități se notează cu Λ_x și, respectiv, Λ_0 . Pentru calcularea lui W_x se folosește relația (5):

$$\frac{W_x}{W_0} = \left(\frac{S_0}{S_x} \right) - 1 = \left(\frac{\Lambda_0 W_{\text{sep.}}}{W_{\text{sep.}} \Lambda_x} \right) - 1 = \frac{\Lambda_0}{\Lambda_x} - 1 \quad (5)$$

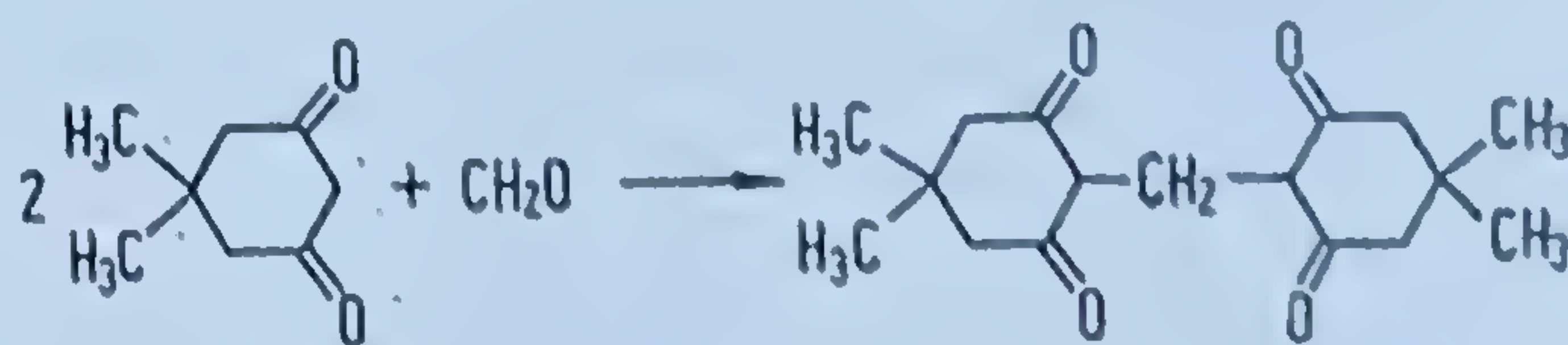
În care W_{sep} este cantitatea separată ca urmare a reacției complete a reactivului. După cum se vede din relația (5) acest parametru în final nu este necesar să se cunoască.

Dintre metodele de separare a produsului de reacție substoechiometrică se menționează: a) extracția cu solvenți, de exemplu a chelaților de Cu, Hg, Ag, Zn, Pb etc. cu ditionă sau tenotrisfluoroacetona; b) schimbul ionic, în care se pot folosi agenți de mascare (EDTA, acizi tartrici, citrici, ascorbici etc.) sau reacții specifice de complexare cu arsenazo; c) separarea electrochimică etc.

În afara variantelor descrise, în literatură sînt menționate și: d.I. dublă sau diluția pseudoizotopică. Dintre exemplele cele mai caracteristice de aplicare în practica curentă a d.I., în cazuri în care alte metode sînt mai dificil de aplicat, menționăm: determinarea concentrației ionului de fosfat folosind radioizotopul ^{32}P ; determinarea sulfatilor, cu sulf radioactiv ^{35}S ; determinarea calciului și stronțului în soluții mixte folosind radioizotopii ^{45}Ca și ^{90}Sr ; determinarea unor aminoacizi folosind ^{14}C ; determinarea plutoniului folosind traser radioactiv dublu, în determinarea raporturilor $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ și $^{238}\text{U}/^{239}\text{Pu}$ în barele de uraniu iradiate (uzate). În acest ultim caz metoda d.I., asociată cu spectroscopia de masă, dă rezultate dintre cele mai bune.

Bibl.: Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1976; Balaban, A., T., Gălățeanu, I., Georgescu, Gh., Simionescu, Lăgia, *Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals Applied in Nuclear Medicine*, Ed. Academiei R. S. România, București — Ed. John Wiley, Chichester, New York, Toronto, Brisbane, Singapore, 1986.

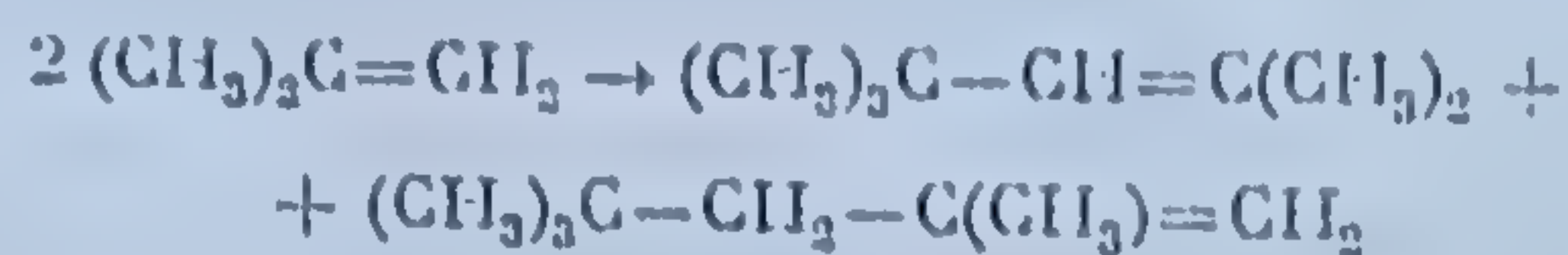
DIMEDONĂ, 5,5-dimetil-1,3-ciclohexandionă, 5,5-dimetil-dihidrozorcină, methonă, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$, masă mol. 140,18, ace monoclinice galbene, p.t. 148...149°C, solubilă în benzen, cloroform, acetat de etil, greu solubilă în apă. Se utilizează ca reactiv pentru identificarea și dozarea gravimetrică a aldehidelor conform reacției:



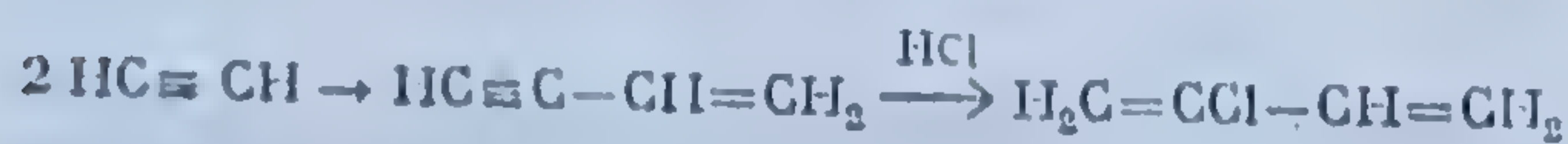
DIMENSIONARE, ansamblu de metode și procedee care permit obținerea tuturor caracteristicilor tehnologice, mecanice, geometrice ale unor utilaje sau instalații. Diferitele etape ale calculului de d. au la bază corectarea de laborator, pilot, experiența industrială, criteriile economice, metode matematice. Rațiunile economice dictează necesitatea realizării practice a unui produs, la o anumită capacitate de producție (corelată cu nevoile altor ramuri economice) și folosind un anumit procedeu tehnologic. Folosind calculul de bilanț de materiale,

termie și relații de cinetică a procesului dimensionat se deduc caracteristicile tehnologice ale utilajelor (suprafețe de transfer, număr de talere, înălțimi de strat de umplutură, durate de staționare, volume de reacție etc.). Condiții hidrodinamice impun anumite rapoarte între dimensiunile geometrice ale recipientelor. Sînt asigurate astfel condiții de funcționare în consens cu ipotezele de calcul (regim turbulent sau laminar de curgere, circulație cu deplasare totală sau amestecare perfectă etc.). Datele de coroziune și condițiile de operare (presiune, temperatură, numărul și natura fazelor) permit alegerea materialelor de construcție și calculul mecanic al aparatelor. Un ajutor important îl dau calculele de dimensionare, experiențele pe modele și regulile de transpunere la scară. Problemele de d. sînt, în marea majoritate a cazurilor, nedeterminate (numărul de variabile depășește numărul de condiții). Modelarea matematică și corectarea operațională, cuplate cu utilizarea pe scară largă a calculatoarelor electronice și a băncilor de date permit o abordare integrată a problemelor de d., cu avantaje economice certe. Se pot studia și evalua pe această cale, folosind criteriile obiective, secerările de conjunctură economică, procedee tehnologice alternative, soluții constructive, regimuri de operare ale instalațiilor, astfel încît deciziile, în problemele de d., să conducă la soluția optimă.

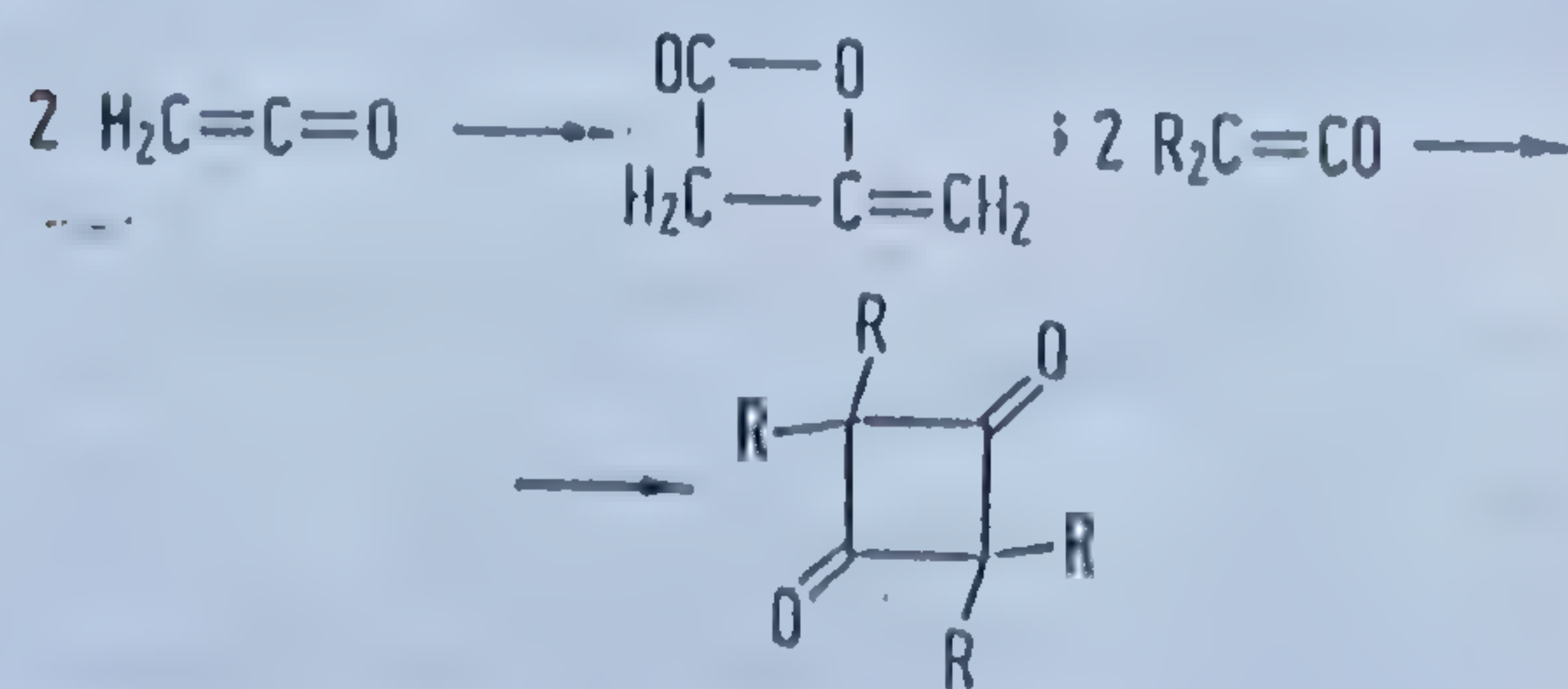
DIMER, substanță rezultată prin adăugarea a două molecule identice (denumite monomer). Exemple de d. sînt, în chimia anorganică, diboranul $B_2H_6 \rightleftharpoons 2 BH_3$, tetroxidul de dinitrogen, $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$, precum și unele halogenuri ale metalelor $Al_2Cl_6 \rightleftharpoons 2 AlCl_3$, $Pd_2Cl_4 \rightleftharpoons 2 PdCl_2$ etc. Trebuie remarcat că în anumite cazuri, nu se cunoaște decât forma dimeră: astfel este clorura mercurică Hg_2Cl_2 . În chimia organică, dimerizarea alchenelor și alchinelor permite obținerea unor produși tehnici valoroși. Astfel, diizobutena, obținută prin dimerizarea izobutenei în prezența de catalizatori acizi, este un amestec de 2,4,4-trimetil-2-pentenă și 1-pentenă:



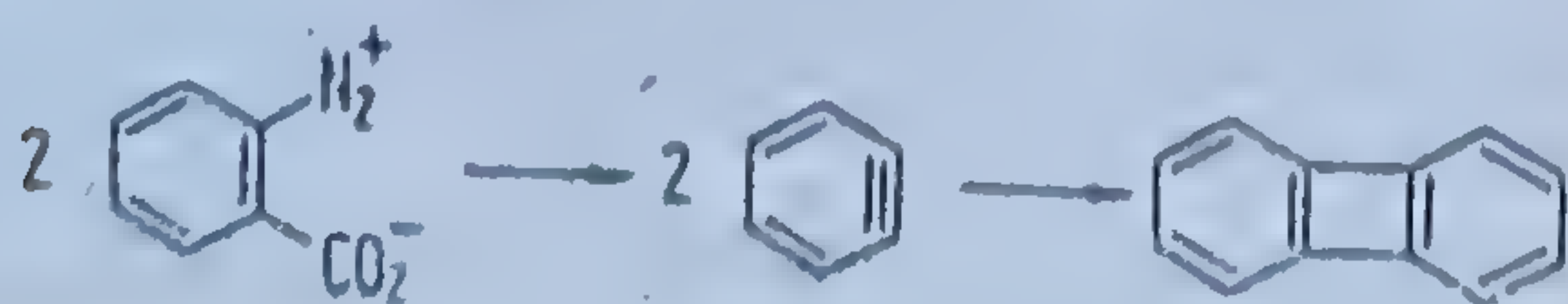
Dimerizarea acetilenei în soluție clorhidrică cu catalizator de clorură cuprică și clorură de amoniu sau clorură alcalină („contact Nieuwland”) duce, la 80°C cu randamente bune (75–95%), la vinilacetilenă, din care se prepară cloroprenul, un monomer important pentru cauciucul sintetic:



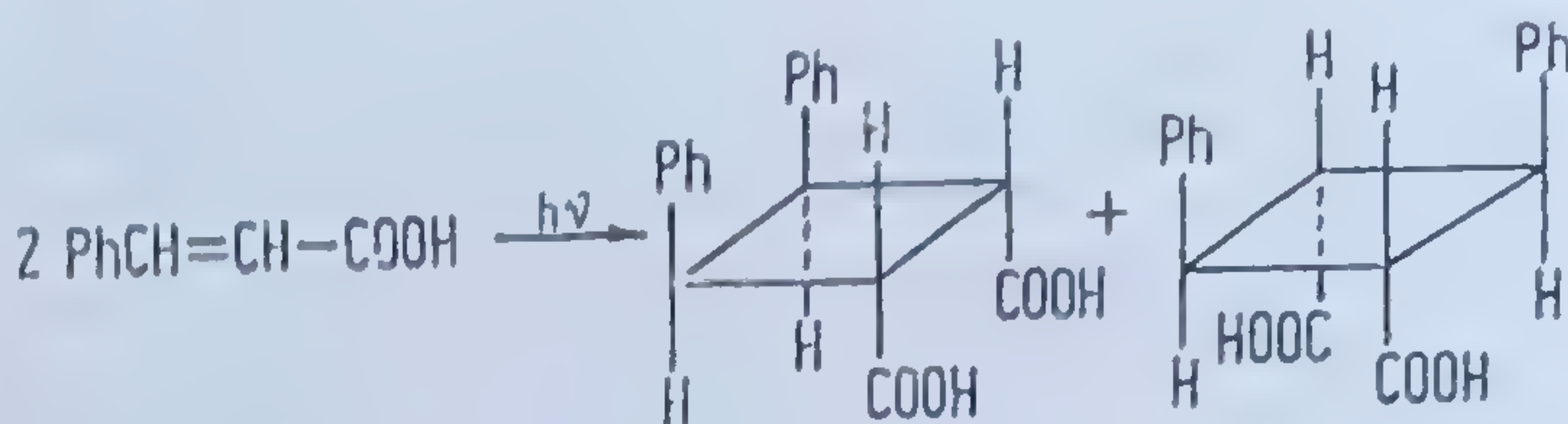
Ciclodimerizarea cetinelor se produce spontan și poate conduce la α -lactone și la 1,3-ciclobutan-2-one. D. cetinelor duc la esterii acetilacetici cînd este tratat cu alcooli inferiori:



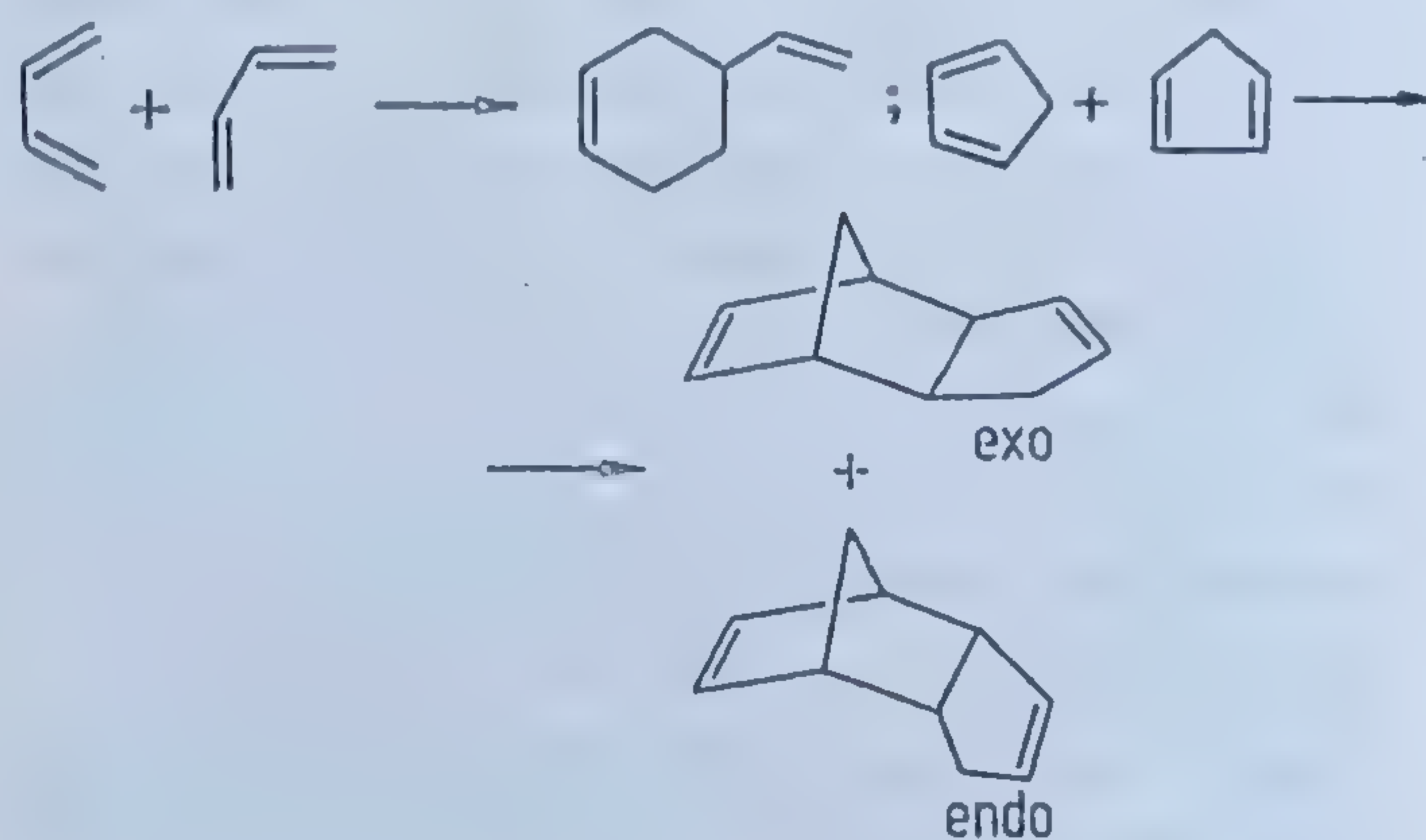
Dehidrobenzenul (benzinul) dă și el o dimerizare spontană ducînd la bifenilenă:



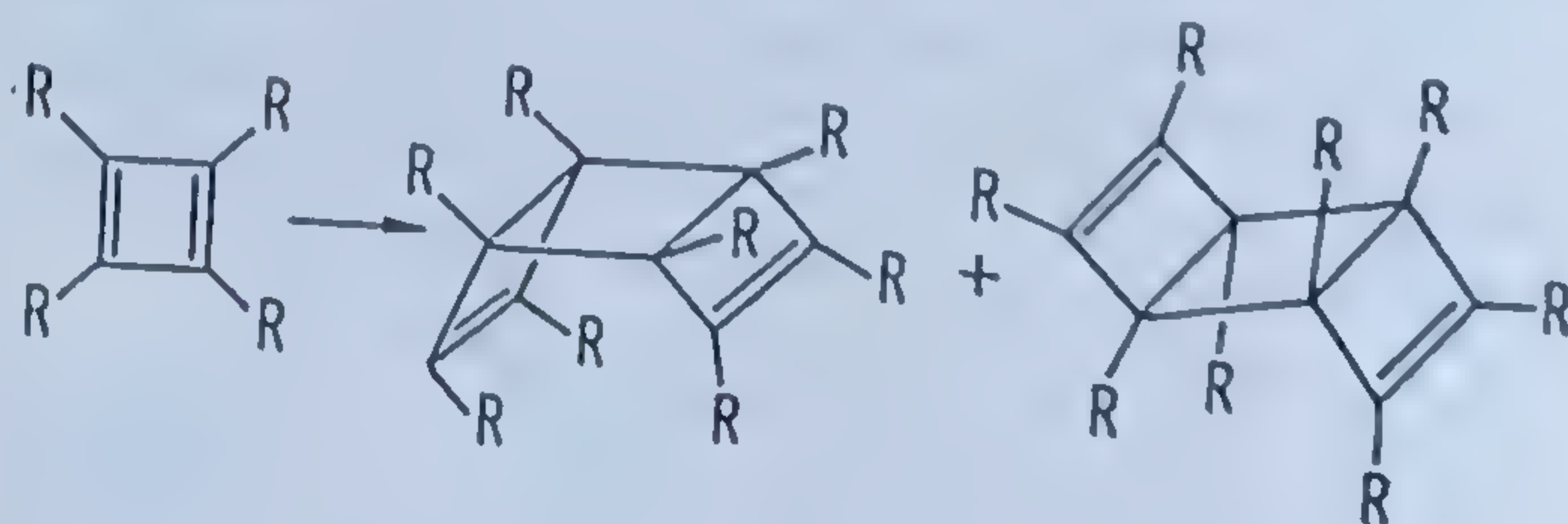
Fluoroalchenele au o puternică tendință de ciclodimerizare formînd derivați ai ciclobutanului la încălzire. La alchenele obișnuite se poate realiza o ciclodimerizare fotochimică. Este astfel bine studiată fotodimerizarea acidului cinamic la un amestec de stereoisomeri ai acizilor truxilici și truxinici:



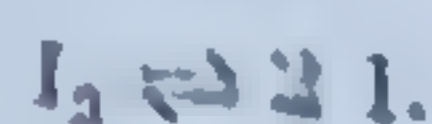
Din cei 5 acizi truxilici și cei 6 acizi truxinici stereoisomeri este arătat doar unul. Dienele conjugate dau d. prin cicloadiții [4+2] printr-o reacție Diels-Alder. Astfel, se obțin tetrahidrostirenul (4-vinilciclohexena) din 1,3-butadienă, și di(ciclopentadiena) un amestec de izomeri *endo* și *exo* din ciclopentadienă:



Ciclobutadiena și derivații ei dau d. tricyclici (*sin* și *anti*) așa cum au arătat Nențescu și Avram pentru ciclobutadiena nesubstituită ($R=H$) sau Criegee, Schröder, Louis și Maier pentru tetrametilciclobutadienă ($R=CH_3$).

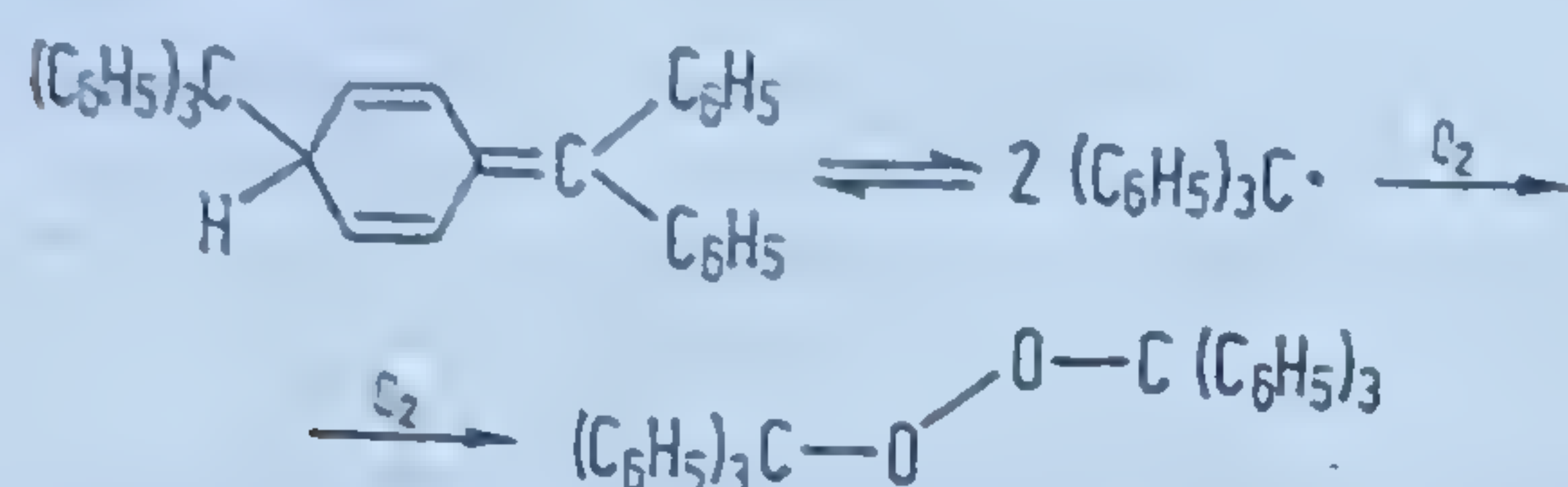


Și benzociclobutadiena formează un d. cu condensare angulară (Cava și Napier) sau unul cu condensare lineară (Nențescu, Avram și Dinu Constantinescu); un al treilea dimer (Pettil), dibenzosemibullvalona, rezultă cu Ag^+ . Atomii și radicalii liberi, precum și carbonile sau analogii lor (sililene, germilene, stanilene) dau dimerizări ireversibile formînd legături simple, respectiv duble. O excepție este iodul, al cărui echilibru între molecule și atomi liberi este reversibil, putîndu-se studia comod la presiuni în jurul celei atmosferice și temperaturi cuprinse în intervalul 700... 1200°C:



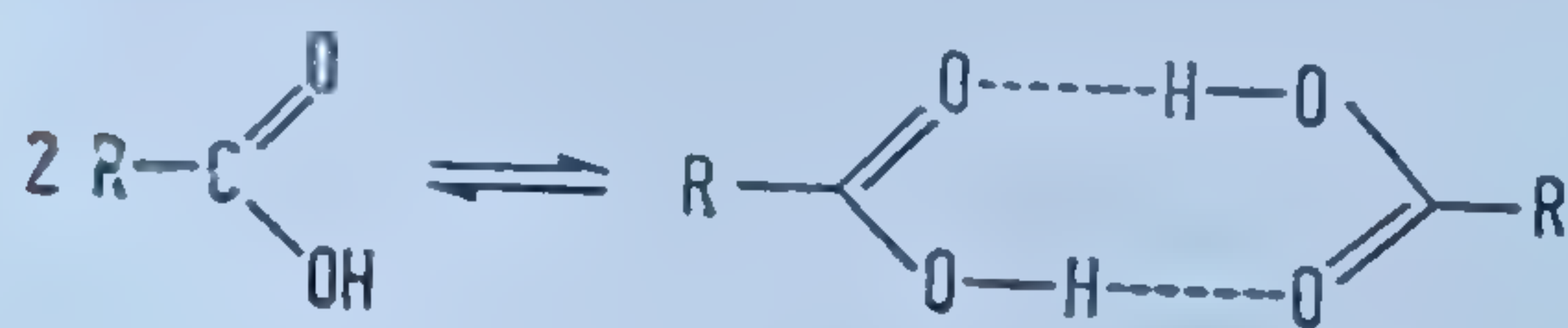
În cazul carbenilor se pot produce și polimerizări mai avansate. Astfel, metilena (CH_2), formată din diazometan prin

eliminarea unei molecule de azot, poate conduce la lanțuri lungi, asemănătoare polietenei. Dimerizarea atomilor și radicalilor liberi reactivi în fază gazoasă cere un al treilea partener care să preia energia de legătură ce se degajă. Radicalii liberi stabilizați prin efecte electronice și sterice dau dimerizări. Astfel, radicalul liber trifenilmetil dă reversibil un d. cu structura:

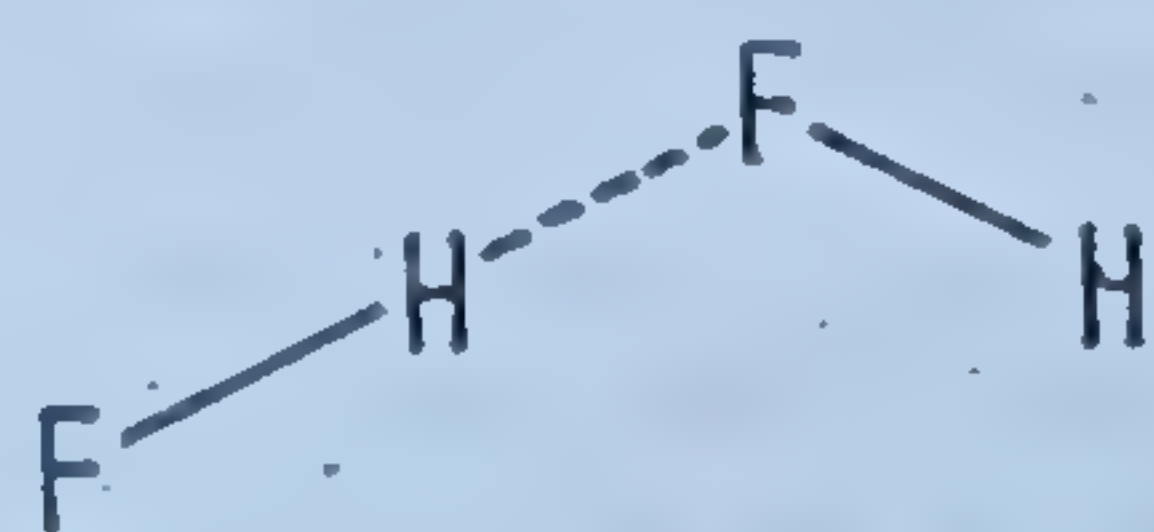


Cu soluția acestui d., oxigenul atmosferic reacționează deplasând treptat echilibrul spre forma radicalică, monomă, care dă cantitativ un peroxid. Dimerizarea radicalilor liberi intervine în sintezele hidrocarburilor după Wurtz sau Fittig, în formarea alcanilor la oxidarea anodică a carboxilaților alcalini, după Kolbe, precum și în condensarea pinacolică dintre două molecule de cetonă cu magneziu metallic, ori în condensarea aciloinică a esterilor cu sodiu metallic.

În toate exemplele prezentate, d. sînt substanțe stabile, în care există legături chimice (covalente ori legături dielectronice tricentrice ca în B_2H_6 ori Al_2Cl_6). Există și d. de asociație, în care există doar legături slabe, de exemplu d. acizilor carboxilici, în care moleculele monomere sînt unite prin punți de hidrogen:



Asemenea asociații persistă în fază solidă, lichidă și chiar în fază gazoasă puțin deasupra punctului de fierbere, dar ele sînt ușor rupte de agitația termică. Cele mai puternice punți de hidrogen cunoscute există în cazul d. acidului fluorhidric (acesta formează și polimeri de asociație mai înalți, pînă la pentamer, cu structură în zigzag):

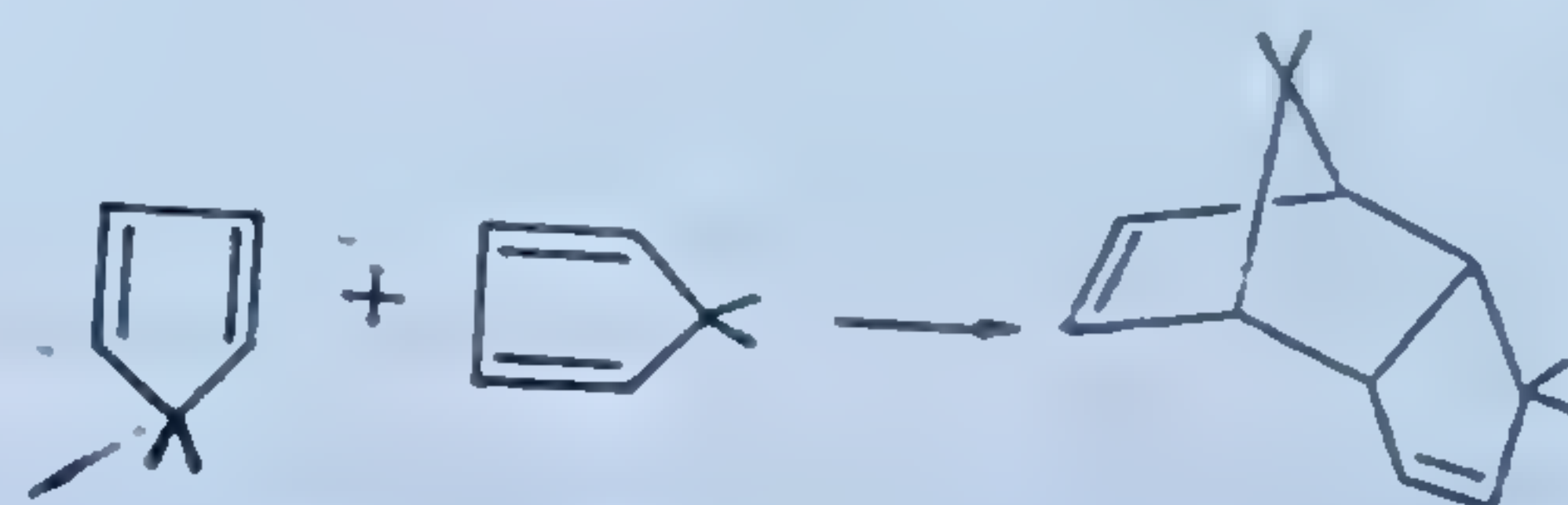


Anionul acestui d. (bifluoruri alcaline sau de amoniu) are hidrogenul la mijlocul distanței dintre atomii de fluor.

DIMERI, ACIZI ~, amestecuri de acizi dibazici acidei sau elice, precum și acizi polycarboxilici superiori cu masă moleculară ridicată (cea 560), avînd în medie 30 atomi de carbon, proveniți prin dimerizarea acizilor grași nesaturați a căror structură și proprietăți diferă în funcție de materia primă utilizată. Acizii dimeri sînt lichide viscoase, stabile, rezistente la temperaturi înalte. Se obțin prin dimerizare termică, dar mai ales catalitică. Catalizatorii utilizați sînt argile naturale și sintetice, incluzînd argile stabilizate cu săruri de litiu și acetanhidridă. Se mai folosesc drept catalizatori silicați de magneziu sau bentonite neutre. Purificarea se realizează, în special, prin evaporare în film. Reacțiile acizilor dimeri sînt cele caracteristice grupelor funcționale carboxilice: esterificare, formare de săruri, hidrogenare, amidare și

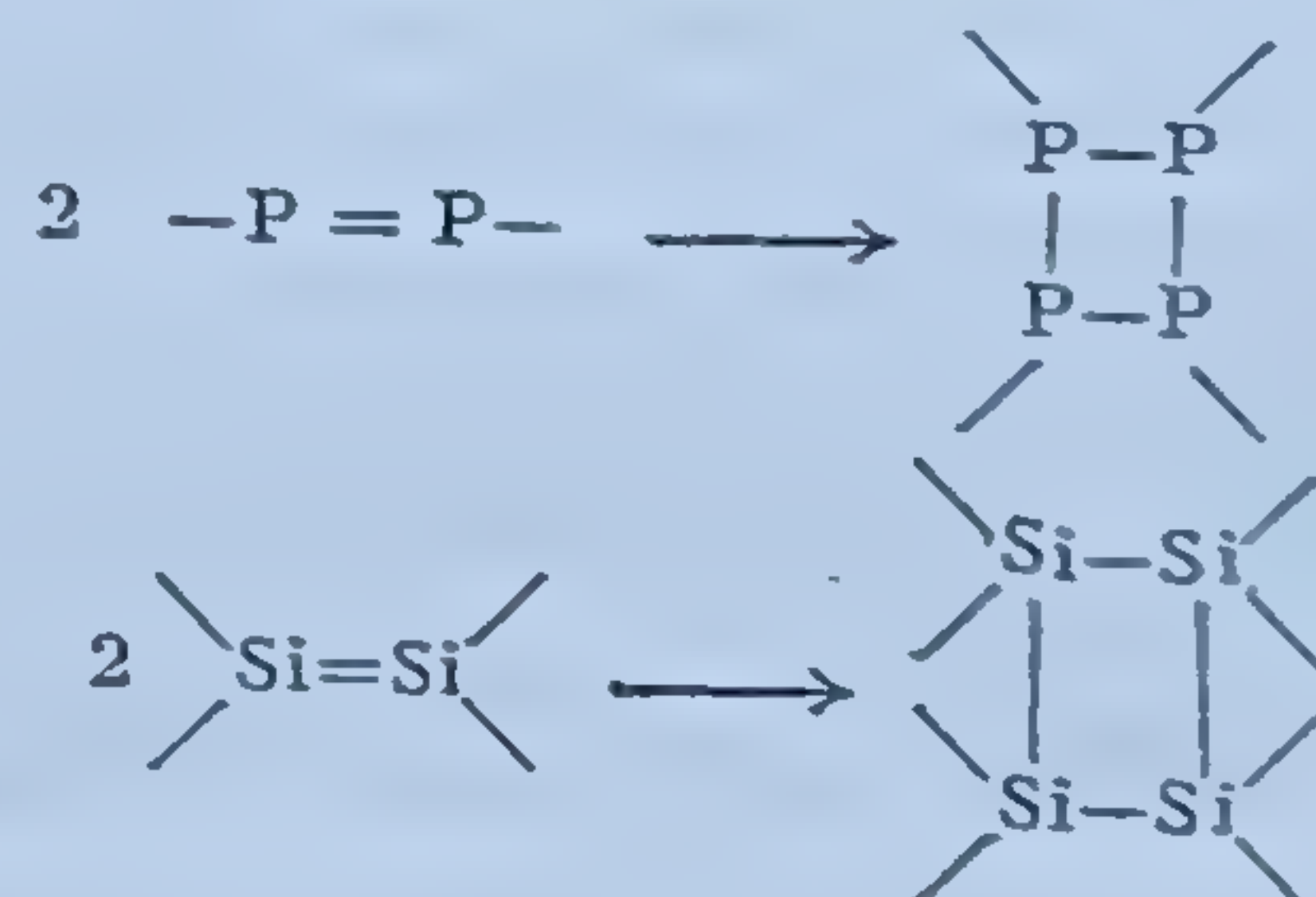
cele ale dublei legături: halogenare, epoxidare, sulfatare, hidrogenare, polimerizare. Acizii dimeri se utilizează la producerea rășinilor poliamidice nereactive prin condensare cu diamine, a adezivilor hot-melt, a inhibitorilor de coroziune, a uleiurilor de ungere, a fluidelor hidraulice, precum și ca intermediari la obținerea de amine, nitrili și izocianati.

DIMERIZARE, proces în care două molecule (*monomeri*) se unesc formînd un compus nou, cu masă moleculară dublă (*dimer*). D. are loc în cazul unor molecule organice nesaturate, dar și în numeroase exemple anorganice. Un exemplu tipic este d. ciclopentadienei prin reacție Diels-Alders (v. *Ciclopentadienă*):

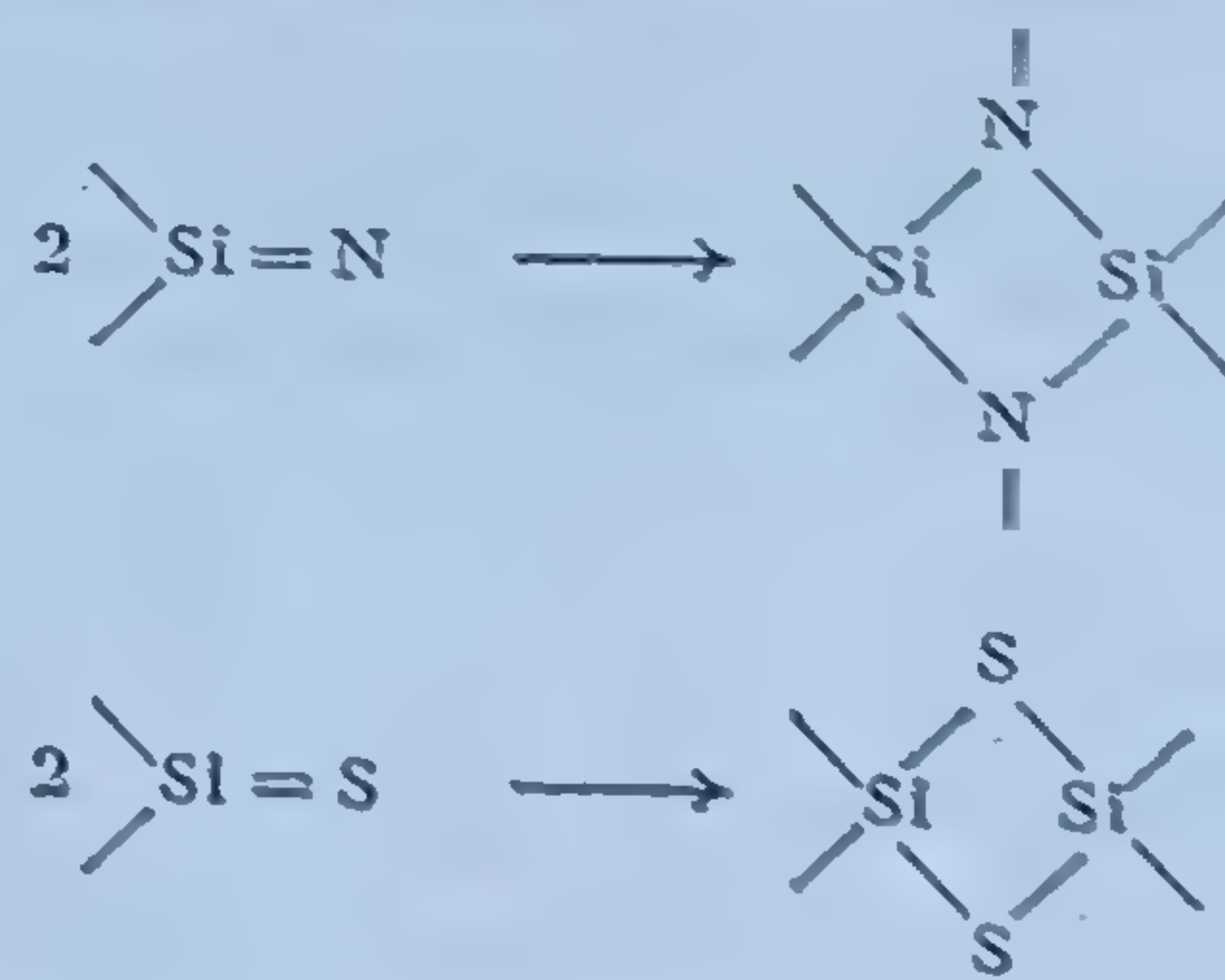


În chimia anorganică se obțin dimeri din cauza nestabilității unor legături duble, de exemplu ---P=P--- , ---Si=Si--- ,

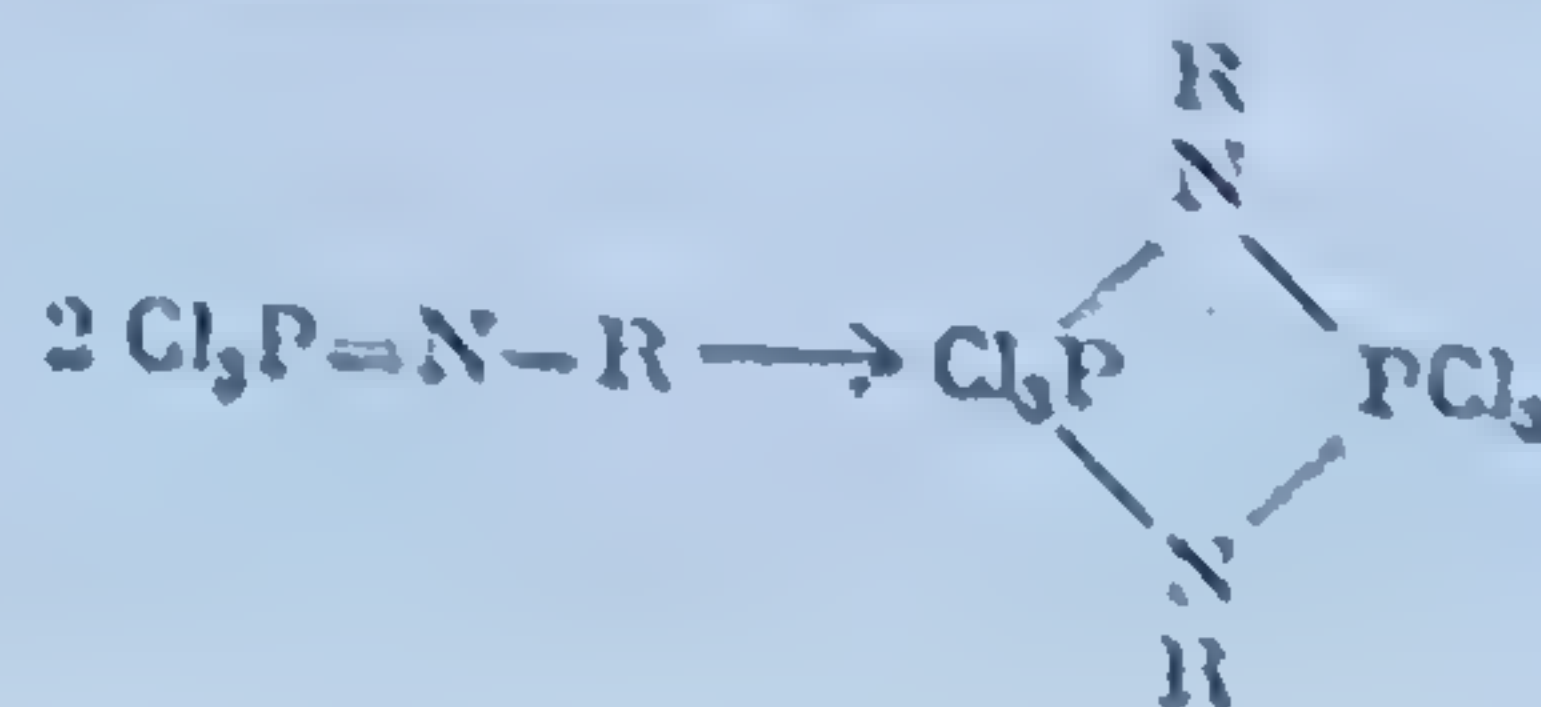
cînd monomerii corespunzători pot fi izolați numai dacă sînt prezenți substituenți organici voluminoși la atomii de fosfor, respectiv siliciu, care să împiedice steric d. (și trimerizarea sau polimerizarea mai avansată):



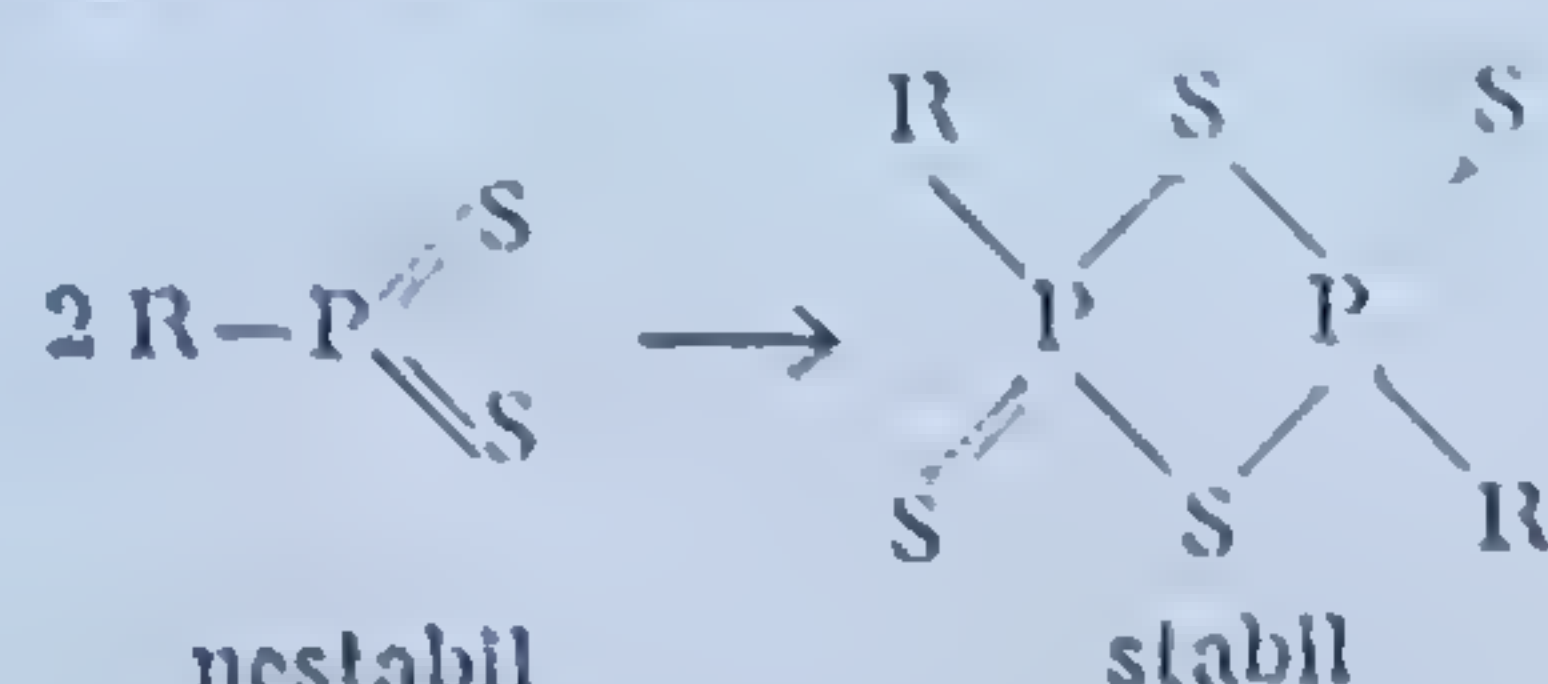
Și legăturile duble heteroatomice, de exemplu ---Si=N--- , ---Si=S--- , sînt nestabile și conduc la dimeri ciclici:



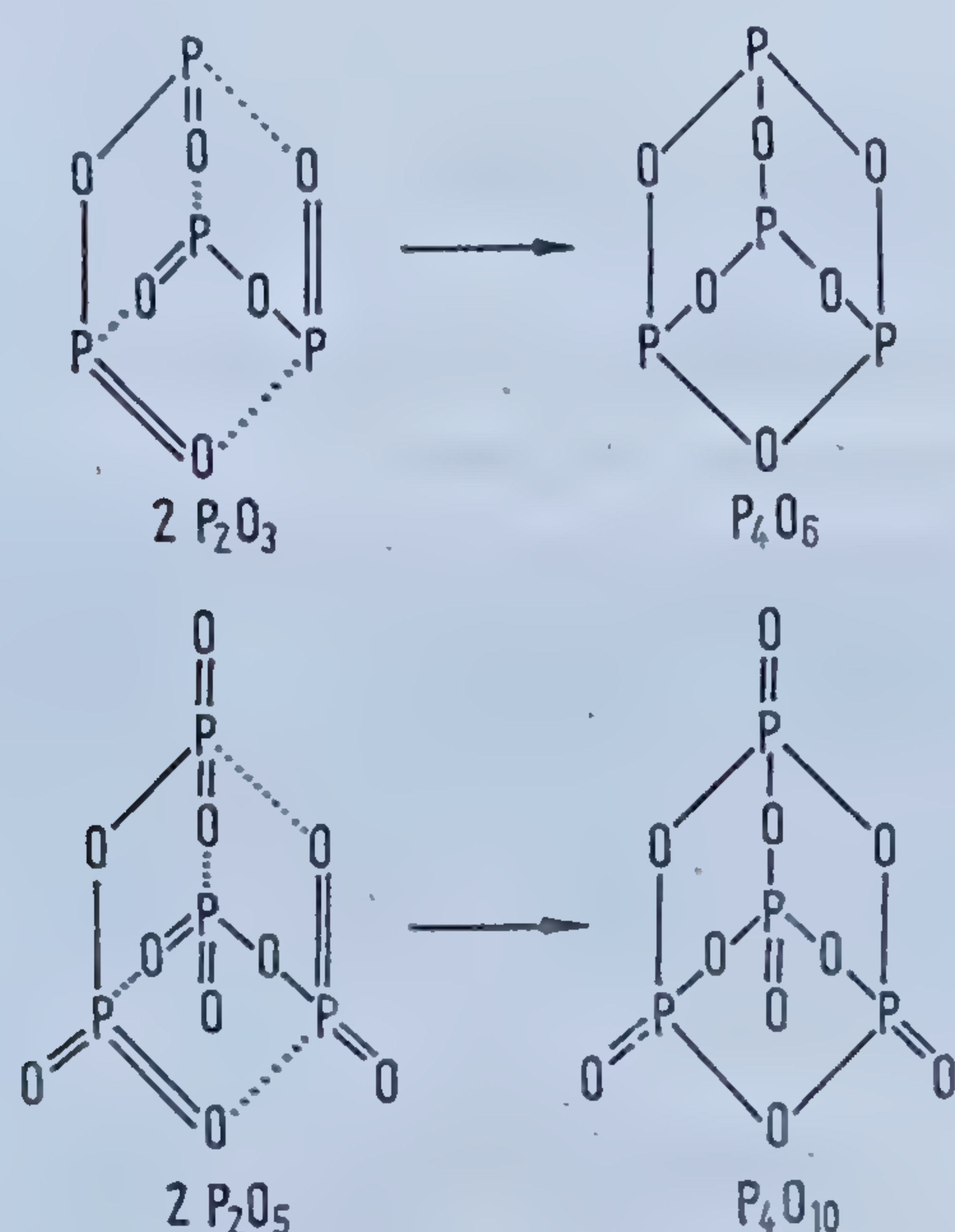
În unele cazuri este stabilă atât forma monomă, cît și cea dimeră a unor compuși, stabilindu-se un echilibru dependent de temperatură, concentrație sau alți factori, ca de exemplu în cazul monofosfazene-difosfazanilor:



D. se poate produce și în cazul unor compuși care ar conține două duble legături la același atom de fosfor:

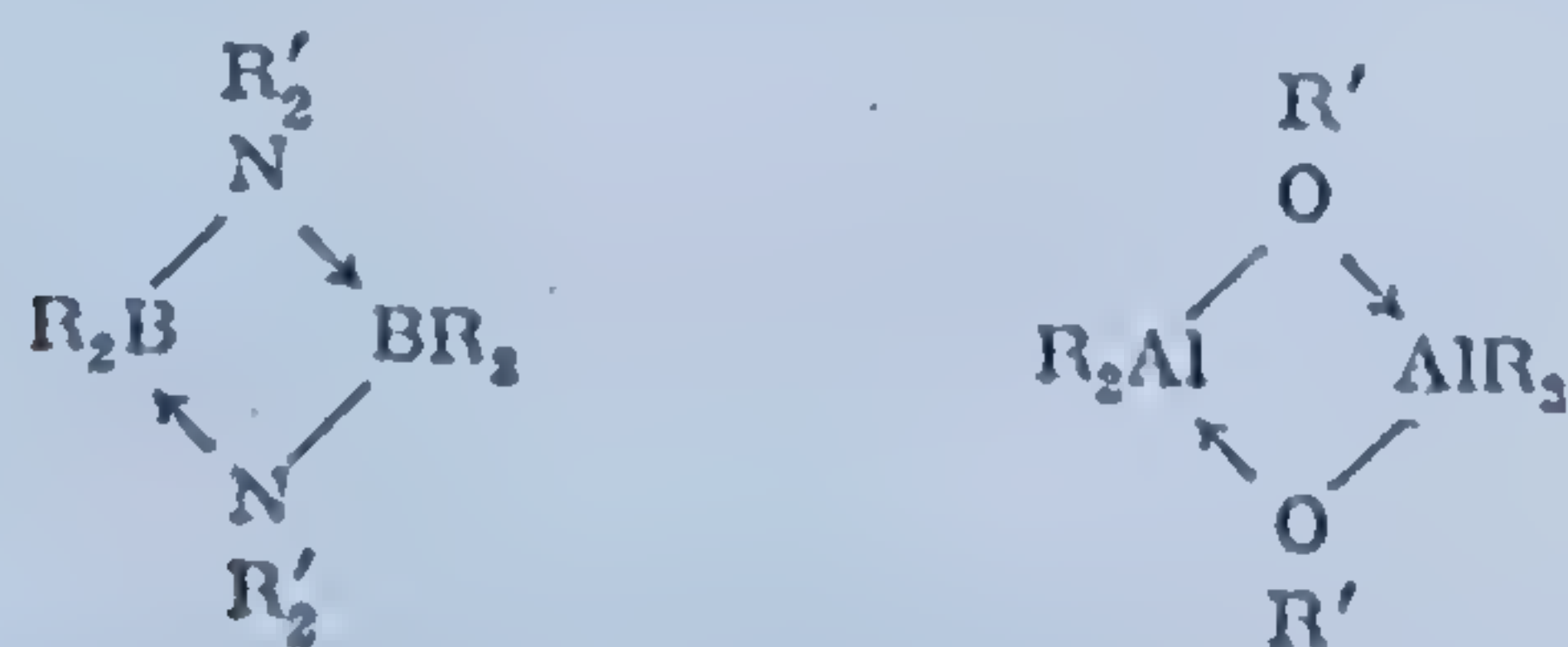


Alte exemple sunt oferite de trioxidul de fosfor, P_2O_3 , și pentoxidul de fosfor, P_2O_5 , care nu sînt stabile în formă monomerică și dimerizează cu formarea unor structuri de tip urotropic:

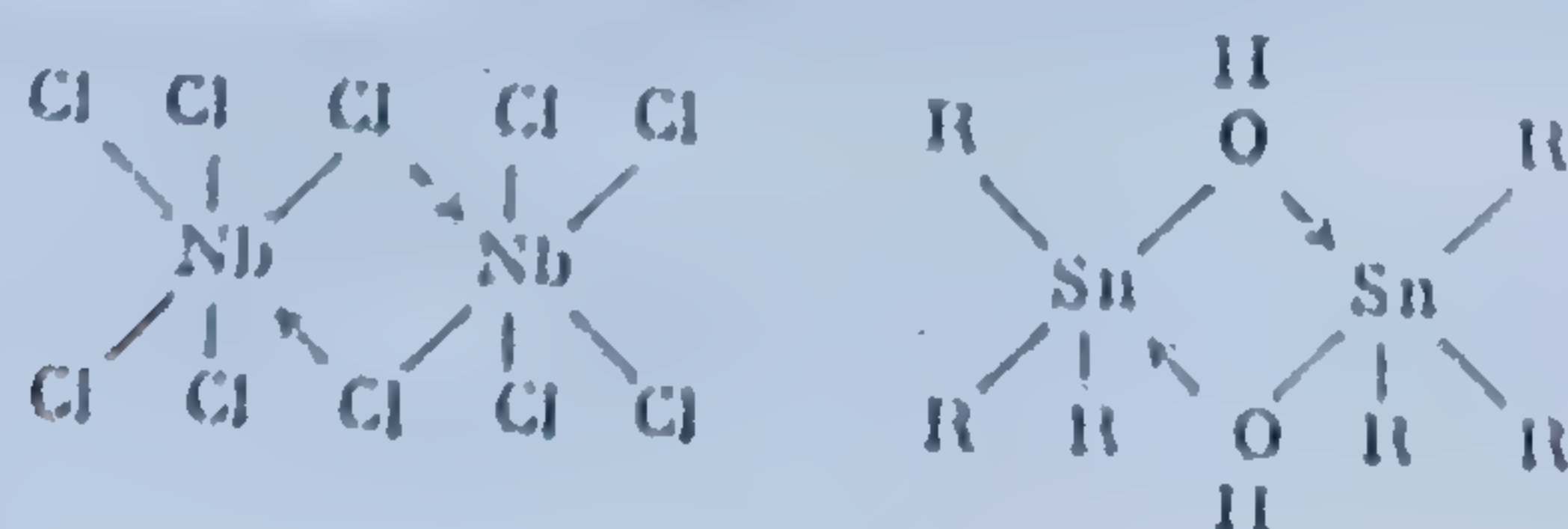


În primul caz, d. se datorește nestabilității legăturii duble a fosforului trivalent cu oxigenul, iar în cazul al doilea prezenței a două legături duble la același atom de fosfor pentavalent.

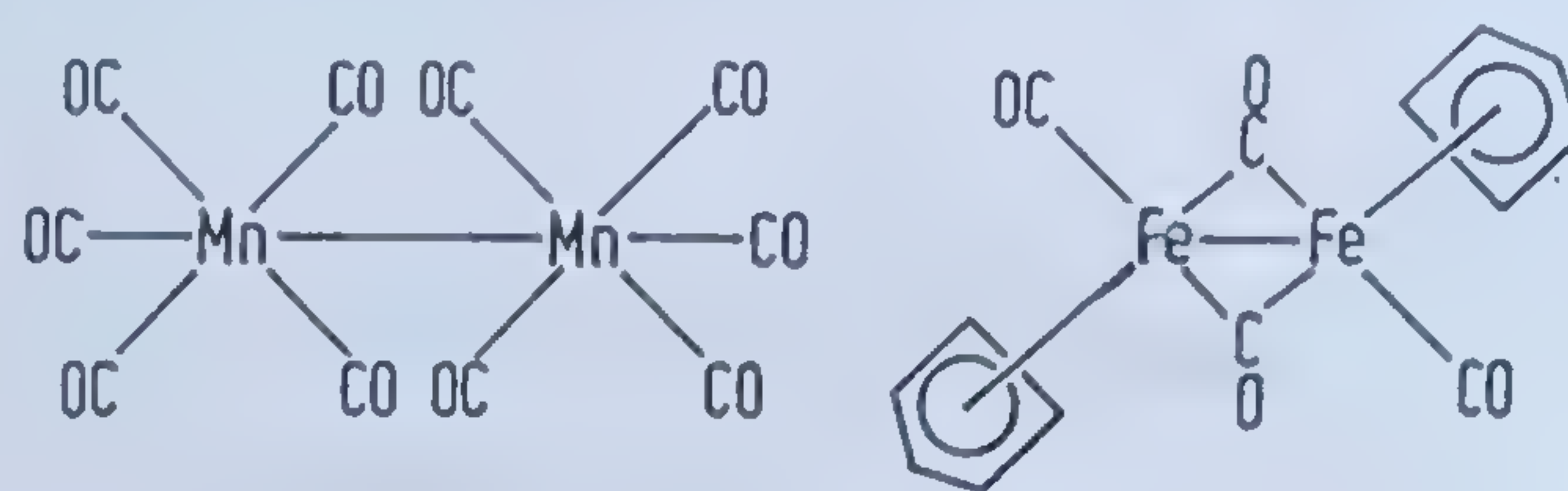
D. se poate produce și prin legături coordinative (donor-acceptor), cînd în aceeași moleculă există un atom donor (cu o pereche de electroni neparticipanți) și un atom acceptor (cu orbitală vacantă). Este cazul unui număr mare de derivați ai borului, aluminului, galiului, indiuului cu halogeni, oxigen, azot, sulf, fosfor, arsen etc. în aceeași moleculă, ca de exemplu:



Nesaturarea coordinativă și tendința atomului central de a realiza numere de coordinare mai mari, conduc de asemenea la d. unor molecule:



Alteori d. are loc din cauza necesității de a se realiza configurații electronice stabile, în unii compuși metal-carbonilici sau derivați ai acestora, în care monomerul ar avea caracter de radical liber. În aceste cazuri d. are loc cu formarea de legături metal-metal și eventual de punți carbonilice.



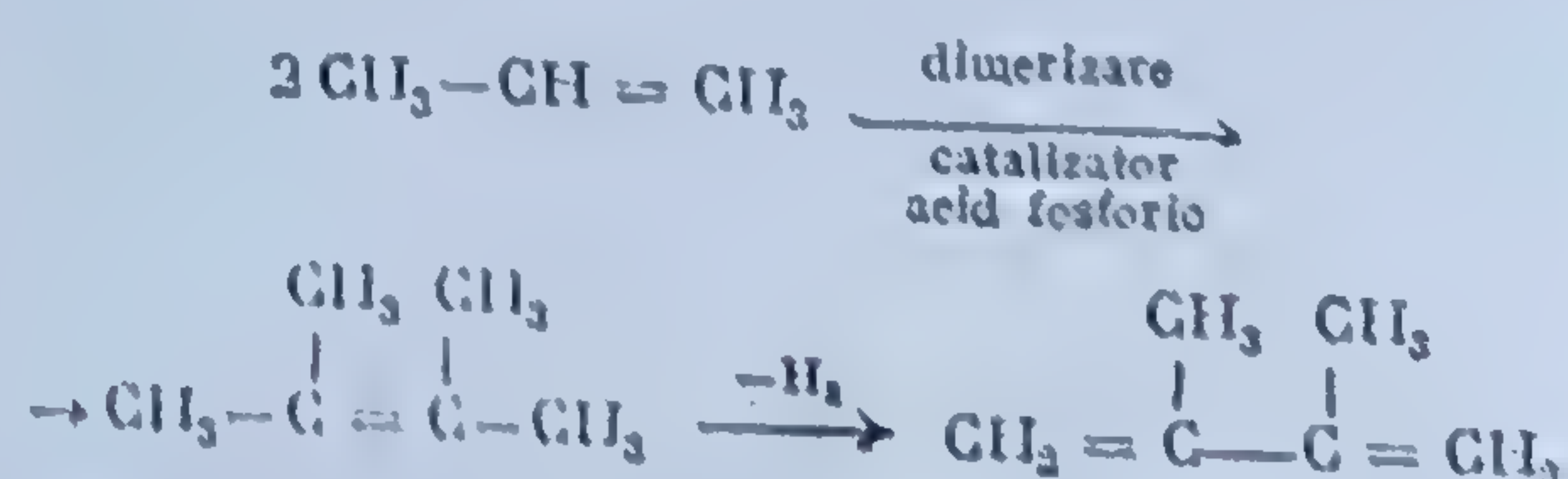
În general, d. este un proces prin care se înlătură un anumit tip de nesaturare (electronică sau coordinativă).

Bibl.: Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London, 1970; Haiduc, I., Zuckerman, J. J., *Basic Organometallic Chemistry*, W. de Gruyter, Berlin, 1985.

N,N-DIMETILANILINĂ, N,N-dimetilaminobenzen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$, masă mol. 121,18, lichid uleios care se înbrunează în timp, cu miros caracteristic, p.t. $2,5^\circ\text{C}$, p.f. $129,5^\circ\text{C}$, d_4^{20} 0,9563, n_D^{20} 1,5582, punct de inflamabilitate 61°C , solubil în alcool, cloroform, eter și compuși organici aromatici, puțin solubil în apă. Se obține prin încălzirea clorhidratului de anilină și a alcoolului metilic (liber de acetonă) în autoclavă la presiune sau prin încălzirea anilinei, metanolului și acidului sulfuric la temperaturi de 205°C ... 230°C , folosind o autoclavă din oțel. Baza liberă este eliberată cu sodă caustică, metanolul este distilat, iar dimetil-anilina este purificată prin distilare în vid. Temperaturi de ordinul a 250°C dau alchilări la nucleu. Metilarea anilinei la presiunea atmosferică și temperaturi cuprinse între 250 și 300°C , pe diverse tipuri de catalizatori oxidici, conduce de asemenea la obținerea N,N-d. Se utilizează ca intermediar la prepararea vanilinei, nitrozodimetilanilinei și a unor coloranți. De asemenea, este folosită ca intermediar în prepararea acceleratorilor pentru cauciuc, a explozivilor și a unor produse farmaceutice. Este un bun solvent în sinteze organice și un stabilizator prin acceptare de acizi. Manifestări toxice: tahicardii, dispnee, simptome de metemoglobinemie, efecte depresive ale sistemului nervos cu migrene.

DIMETILBENZENI v. XILENI

DIMETILBUTADIENĂ, $\text{CH}_3 = \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ (2,3-dimetilbutadiena, DMB), unul dintre cei mai vechi monomeri folosiți pentru sinteza cauciucului, cunoscut sub denumirea de metilcauciuc. D. s-a fabricat chiar la începutul sec. 20, din acetonă prin pinaconă și cracare cu abur. În timpul primului război mondial, la Leverkusen, s-au produs câteva mii de tone cauciuc dimetilbutadienic, dar calitatea lui era mult inferioară cauciucului natural. Polimerizarea d. s-a făcut mai ales termic. În prezent d. se poate obține din unul dintre dimerii propenel, dimetilbutena, prin dehidrogenare, conform reacțiilor:



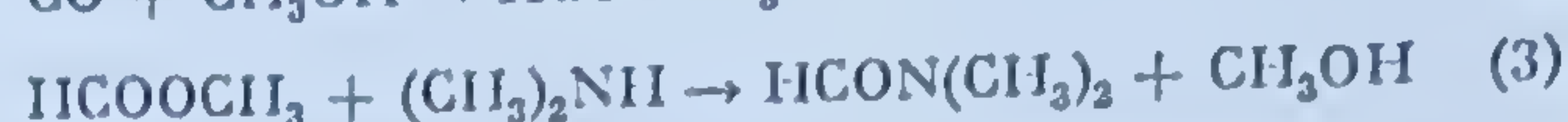
În prezent 2,3-d. nu mai prezintă importanță industrială ca monomer pentru industria cauciucului sintetic.

Bibl.: Kriucikov, P. A., *Obşcia tehnologia sinteticeskih kaučukov*, ed. III, Ed. Ilmilla, Moskva, Leningrad, 1965; *Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie*, vol. 14, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1977.

DIMETILETER, $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$, masa mol. 46,07, gaz incolor cu miros dulceag, p.t. $-135,5^\circ\text{C}$, p.f. $-23,65^\circ\text{C}$ (760 torr), punct de inflamabilitate -41°C , limite de explozie 3,4–26,7% vol. în aer, solubil în apă (37 vol.) și acid sulfuric concentrat (600 vol.), insolubil în alcool, bun solvent pentru multe substanțe organice. **D.** a fost obținut pentru prima oară prin tratarea cu acid sulfuric concentrat a produsului obținut la distilarea uscată a lemnului. **D.** se formează când metanolul vine în contact cu agenți deshidrațanți, cum ar fi acidul sulfuric, acidul fosforic, anhidrida borică, clorura de magneziu sau clorura ferică sau prin deshidratarea catalitică a metanolului în fază de vapori la temperaturi ridicate. În laborator **d.** se obține prin încălzirea metanolului cu acid sulfuric (raport alcool : acid de 4 : 9) la $135 \dots 140^\circ\text{C}$. Deshidratarea catalitică se face prin trecerea vaporilor de metanol la $300 \dots 340^\circ\text{C}$ peste Al_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 . În industrie **d.** se obține ca produs secundar la sinteza metanolului din oxid de carbon și hidrogen, în concentrații de 1–4%. Se separă și se purifică prin distilare fracționată. **D.** este stabil față de mai toți reactivii, fiind un bun solvent inert. Legătura eterică se scindează greu, numai cu acizi puternici (acid bromhidric sau iodhidric). Este autooxidabil, formând peroxizi polimeri. Autooxidarea poate fi oprită cu cantități mici de inhibitori, de exemplu benzidină. **D.** este donor de electroni și formează compuși stabili, distilabili, cu acceptori de electroni. Compușul cu acidul clorhidric are p.f. -2°C și se obține prin contactul **d.** cu acid clorhidric gazos, sub răcire. Cu BF_3 formează un complex lichid, distilabil, cu p.f. $126 \dots 127^\circ\text{C}$, utilizabil în sinteze, deoarece este mai ușor de manipulat decât BF_3 . **D.** are puține întrebuințări practice. Se utilizează în special pentru obținerea dimetilsulfatului și pentru metilarea amoniacului și anilinei. Se mai poate folosi ca agent de metilare pentru hidrocarburi aromatice și fenoli. Are un efect narcotic mai puțin pronunțat decât eterul etilic.

DIMETILFORMAMIDĂ, formildimetilamină, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, a fost obținută de Verley (1893) prin distilarea uscată a formiatului de potasiu în prezența clorhidratului de dimetilamină. Importanța ei a crescut odată cu dezvoltarea producției de poliacrilonitril, fiind utilizată ca solvent în filarea acestuia în scopul obținerii de fibre textile. **D.** este lichidă, incoloră, cu miros slab caracteristic, p.t. -61°C , p.f. 153°C (la 1013 mbar), d_4^{25} 0,9445. Formează azeotropi cu acidul formic (p.f. $162,4^\circ\text{C}$ la 1013 mbar), *p*-xilenul, acetonitrilul, tetracloretena. Este un solvent tipic aprotic dipolar cu constanta dielectrică ridicată. Este miscibilă cu apă, alcoolii, esterii, eterii, cetone, hidrocarburi aromatice clorurate, sulfură de carbon. Dizolvă selectiv acetilena, butadiena și derivații lor, acidul cianhidric, dioxidul de sulf și hidrogenul sulfurat și mai puțin oxidul de carbon, dioxidul de carbon, oxigenul și hidrogenul, fiind de aceea utilizată în procesele de separare a acestora. Dizolvă bine mulți polimeri și datorită acestei proprietăți, **d.** a devenit importantă în prelucrarea acestora. **D.** este greu inflamabilă și puțin corosivă. Fabricarea **d.** se realizează la nivel industrial prin două procedee. Un procedeu, într-o singură fază, se bazează pe reacția oxidului de carbon cu dimetilamina în prezența metoxidului de sodiu dizolvat în metanol (reacția (1)). În cel de al doilea procedeu, în două faze, se produce formiat de metil din oxid de carbon și metanol (catalizator metoxid de sodiu), iar acesta reacționează cu dimetilamina (reacțiile (2) și (3)), metanolul

rezultat recirculându-se :

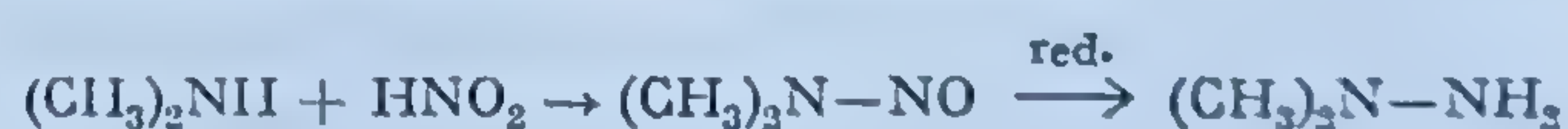


Reacțiile (1) și (2) sunt favorizate de creșterea presiunii. În practică ele se realizează la 50–200 bar. Reacția (3) se efectuează la presiune normală. Purificarea produselor de reacție se face prin rectificare. **D.** hidrolizează slab în soluție apoasă, acizii și bazele catalizează hidroliza, iar furfuroolul, benzaldehida, urotropina o limitează. Reacționează violent (explosiv) cu bromul elementar. La temperaturi ridicate reacționează violent cu tetraclorura de carbon, hexaclorobenzenul și cu alte hidrocarburi clorurate în prezența ionilor de fier. Principala utilizare a **d.** este ca solvent pentru polimeri, în special pentru poliacrilonitrilul destinat fibrelor sintetice.

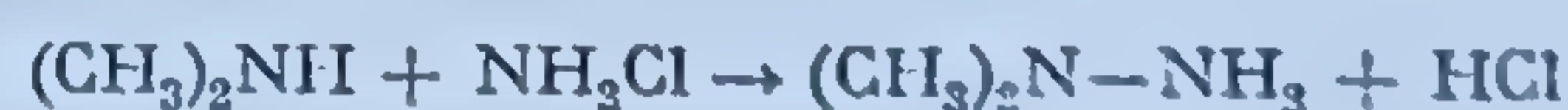
DIMETILGLIOXIMĂ, $\text{HON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH}$, masă mol. 116,12, ace cristaline incolore, p.t. 240°C , sublimază, solubilă în alcool și eter, insolubilă în apă. **D.** se obține din izonitrozometileticetonă și hidroxilamină. Se utilizează ca reactiv pentru dozarea unor metale, cu deosebire pentru nichel cu care dă un complex insolubil.

DIMETILHIDRAZINE, derivați dimetilați ai hidrazinei. Există două **d.** izomere ce diferă prin poziția relativă a grupelor metil.

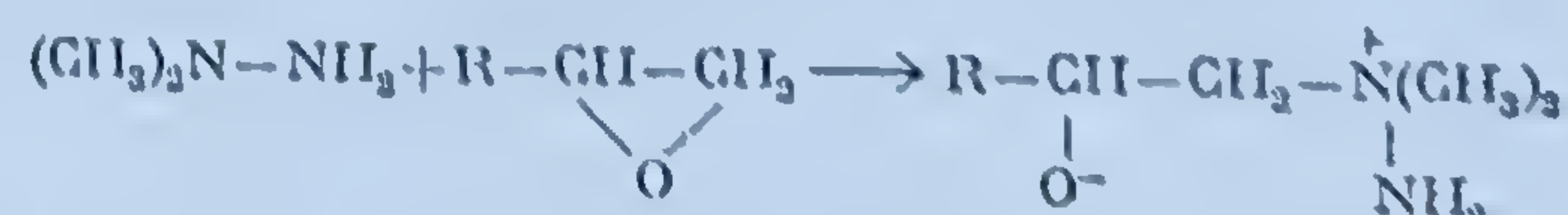
1,1-Dimetilhidrazina, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$, masa mol. 60, lichid foarte higroscopic cu miros puternic de amoniac, p.f. $60,2 \dots 61,8^\circ\text{C}$ (718 torr), p.t. -57°C , d_4^{25} 0,784, n_D^{20} 1,4081, viscozitate 0,51 cP (25°C), pK_a 7,21, limite de explozie în aer 3–45 (% vol.), ușor solubilă în apă, alcool, eter etilic. **1,1-D.** se formează alături de alți produși la alchilarea hidrazinei sau a hidratului de hidrazină cu iodură de metil. O metodă comodă de obținere a **1,1-d.** constă în nitrozarea dimetilaminei urmată de reducerea dimetilnitrozaminei, reducerea ce se poate realiza cu zinc pulbere și acid acetic :



1,1-D. poate fi obținută și prin reacția dintre dimetilamină și cloramină :



Alte metode de obținere a **1,1-d.** sînt reducerea cu zinc pulbere și acid acetic sau electrolitică a dimetilnitraminei, distilarea uscată a hidroxidului de trimetilhidrazoniu $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})\text{NH}_2$ sau fierberea prelungită a azidei acidului dimetilcarbamic în xilen. **1,1-D.** formează multe săruri cristalizate cu acizii tari : clorhidrat ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, p.t. 82°C), diclorhidrat ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$), sulfat ($2\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, p.t. 105°C), oxalat ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, p.t. $142 \dots 143^\circ\text{C}$), cloroplatinat ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$). Sărurile cu acizii slabi, cum sînt cele cu acidul cianhidric și hidrogenul sulfurat, se descompun ușor ($2\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{S}$, desc. -40°C ; $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCN}$, desc. 0°C). **1,1-D.** se alchilează preponderent la atomul de azot substituit, formînd săruri cuaternare de amoniu :

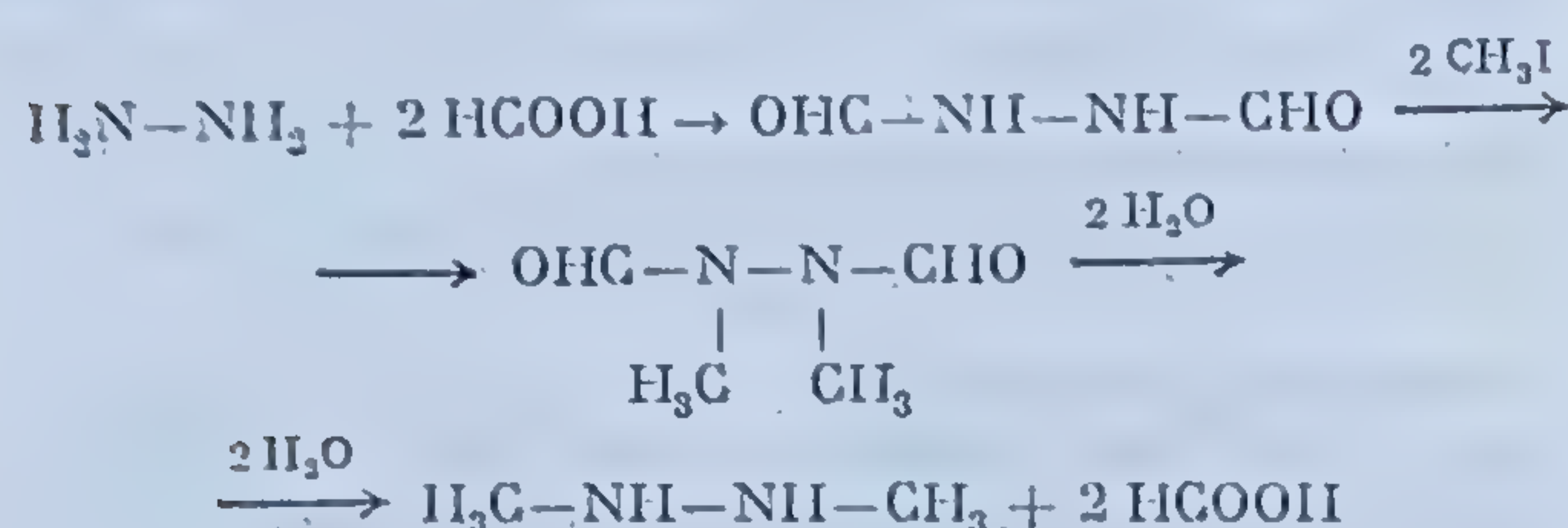


Sub acțiunea acidului azotic, **1,1-d.** se descompune în dimetilamină și N_2O . Se descompune, de asemenea, sub acțiunea luminii ultraviolete ($\lambda = 214 \text{ nm}$) formînd hidrogen, azot, metan, etan și alți produși. Oxidarea cu HgO conduce la tetrametiltetrazenă, $(\text{CH}_3)_4\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Principala

DIMETILSULFOXID

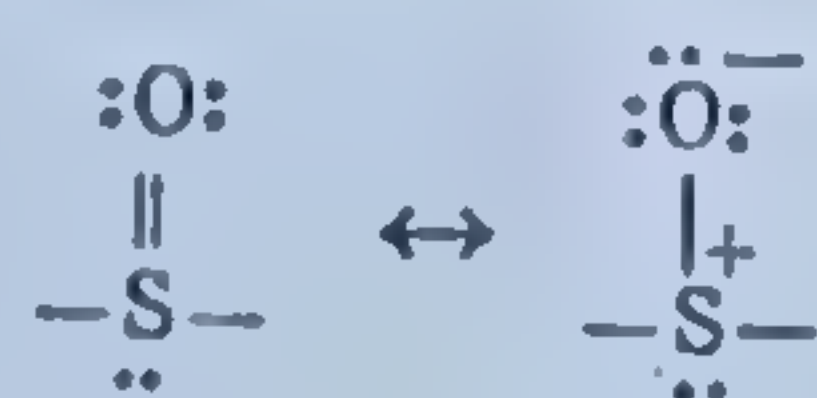
utilizare a 1,1-d. este drept combustibil pentru rachete, în care scop este chiar preferată hidrazinei, datorită punctului de congelare considerabil mai scăzut.

1,2-Dimetilhidrazina, $\text{CH}_3\text{—NH—NH—CH}_3$, masa mol. 60, lichid mobil, foarte higroscopic, cu mirosul caracteristic al hidrazinelor alifatice, p.f. $79,7 \dots 80,7^\circ\text{C}$, d_4^{20} 0,8274, n_D^{20} 1,4204, moment de dipol 1,35 D (25°C), solubil în apă cu degajare mare de căldură, alcool și eter etilic, atacă puternic epiderma, pluta și cauciucul, în amestec cu aerul explodează cu depunere de funingine. 1,2-D. se obține prin formilarea hidrazinei cu acid formic, urmată de metilare cu iodură sau sulfat de metil și hidroliza diformildimetilhidrazinei astfel formate:

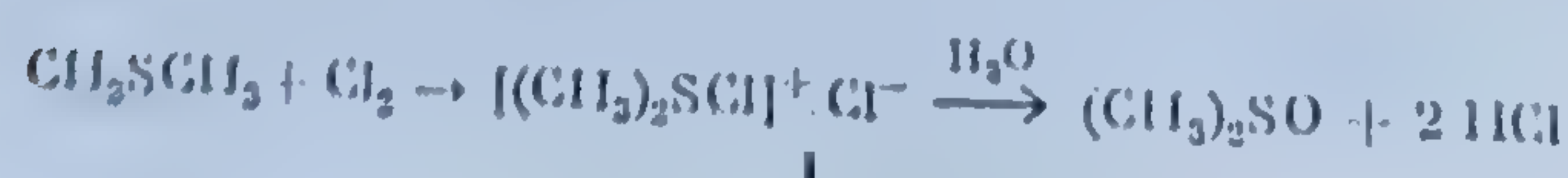


1,2-D. se mai poate obține prin reducerea N-nitrozo-1,2-dimetilhidrazinei. 1,2-D. rezultă și la reducerea azometanului cu zinc pulbere și hidroxid de sodiu sau cu amalgam de sodiu. 1,2-D. formează numeroase săruri: clorhidrat ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2 \text{HCl}$, p.t. 168°C), sulfat ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, p.t. 120°C), oxalat ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, p.t. $118 \dots 119^\circ\text{C}$), picrat ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, p.t. $147 \dots 150^\circ\text{C}$). Are caracter reductiv; reduce reactivul Fehling și este ușor oxidată de acidul azotic sau cromatul de potasiu la azometan, $\text{CH}_3\text{—N=N—CH}_3$. 1,2-D. poate fi alchilată sau arilată la unul singur sau la ambii atomi de azot cu halogenuri de alchil sau cu clorură de picril. Poate fi, de asemenea, mono- sau di-acilată cu cloruri acide. Sub acțiunea acidului azotic, generat din azotit de sodiu în acid acetic, formează N-nitrozo-1,2-d. Dacă reacția se efectuează în acid clorhidric, [dinitrozo-1,2-d., formată intermediar, se descompune în azometan și oxid de azot.

DIMETILSULFOXID, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, masă mol. 78,13, lichid incolor și inodor cu p.t. $18,45^\circ\text{C}$, p.f. 189°C (760 torr, cu descompunere), 72°C (12 torr), d_4^{20} 1,1014, n_D^{20} 1,4770, este miscibil cu apa și cu majoritatea solvenților organici, cu excepția hidrocarburilor saturate. D. are o structură piramidală, iar legătura sulf-oxigen are numai un caracter parțial de dublă legătură:



Metoda uzuală pentru obținerea d. constă în oxidarea dimetilsulfurii, cantitatea de oxidant și temperatura fiind astfel potrivite încât să prevină oxidarea excesivă la dimetilsulfonă. Pot fi folosiți drept agenți oxidanți acidul azotic, apă oxigenată, acidul cromic sau dicromat, permanganat, peroxizii organici, hipoclorit, oxizii de azot, aerul și halogenii. Oxidarea cu halogeni implică două etape: formarea sării 1 și hidroliza:

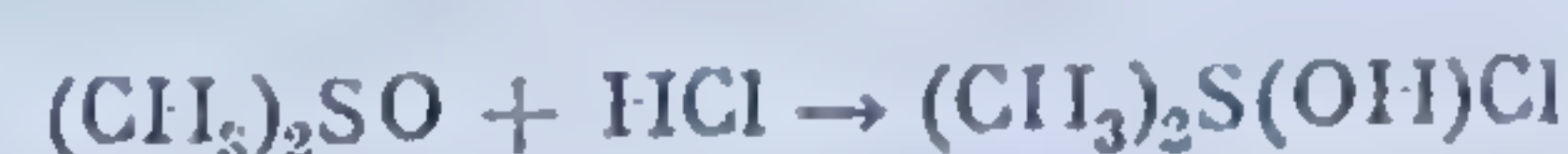
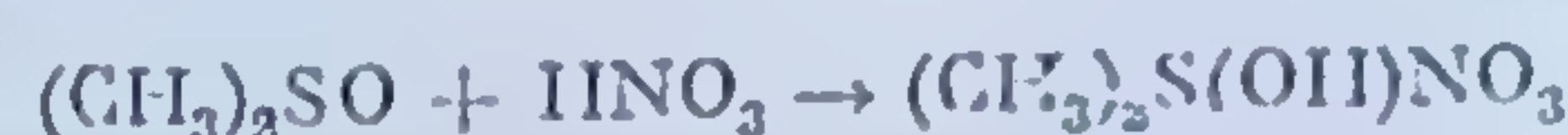


În industrie d. se obține din dimetilsulfură (subprodus la fabricarea celulozei prin procedeu cu sulfat), prin oxidare cu aer în prezența oxizilor de azot. Produsul brut este impurificat cu apă, dimetilsulfură și dimetilsulfonă. Pentru purificare se usucă pe mte moleculare și apoi se distilă în vid în atmosferă de azot pur și uscat.

O altă metodă de obținere a d. are la bază reacția Grignard:

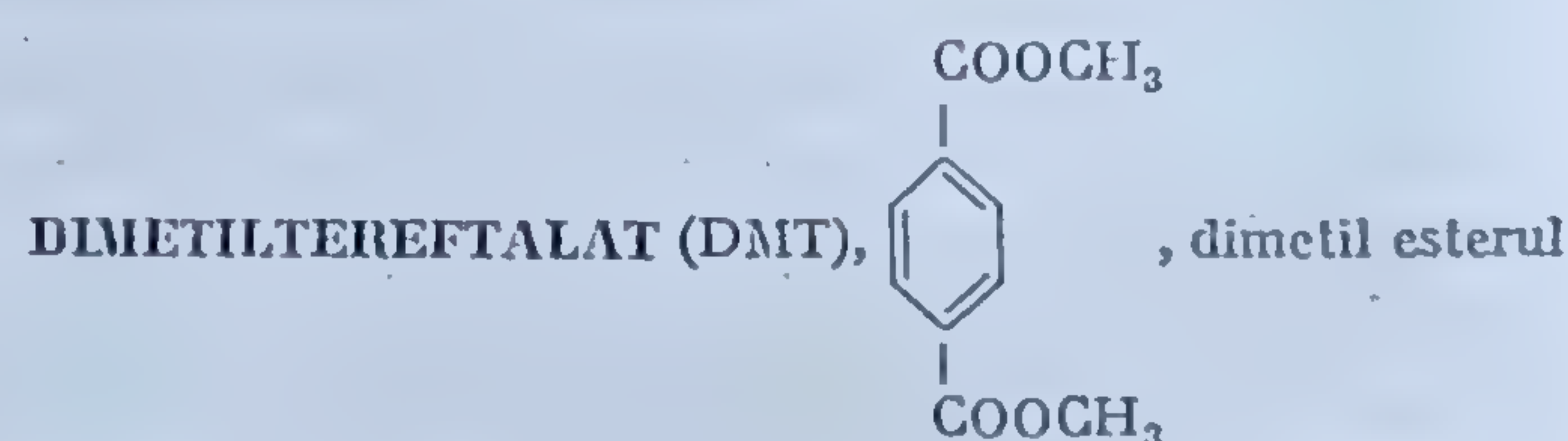


D. reprezintă stadiul intermediar de oxidare între dimetilsulfură $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ și dimetilsulfonă $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, de aceea se oxidează ușor la sulfonă (cu diverși agenți oxidanți) și se reduce rapid la sulfură (cu praf de zinc sau sodiu metalic). D. reacționează cu acizii, formind săruri:



D. este utilizat ca solvent aprotic dipolar (solvatează în general bine cationii, dar nu solvatează sau solvatează slab anionii). Anionul de dimetilsulfoxilat $\text{CH}_2\text{—SO—CH}_3$ poate fi folosit ca agent de metilare pentru o serie de combinații aromatice, precum chinolina, izochinolina, acridina și nitrobenzenul (substituție nucleofilă la combinații aromatice activate).

Bibl.: Nenițescu, C. D., *Chimie Organică*, ed. VII, vol. I, p. 526; Kirk, Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, ed. V, vol. 13, p. 353; Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, ed. IV, vol. IX, p. 207; *Handbook of Chemistry and Physics*, ed. 55, C 501; *Organicum*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982, p. 369.



acidului tereftalic. Se produce industrial încă anterior anilor '50. D. se poate folosi, ca atare, la producerea polietilentereftalatului, polimer folosit și ca izolator electric sau pentru producerea obiectelor suflate (sticle pentru băuturi nealcoolice acidulate) ș.a. Acidul tereftalic (ATF) brut se poate esterifica cu metanol pentru a produce d., sau purifica pentru a se obține acidul tereftalic pur folosit, de asemenea, pentru fabricarea polietilentereftalatului. La rindul său și d. se poate hidroliza pentru a produce acid tereftalic pur. Acidul tereftalic pur, acidul parabenzendicarboxilic purificat,

$\text{HOOC—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$, se prezintă sub forma unei pulberi amorfe de culoare albă sau ace incolor, solubil numai în anumiți solvenți speciali (acid sulfuric concentrat cald, piridină, dimetilformamidă).

Proprietăți fizice. D. are masa moleculară 194,19, se prezintă sub forma unor solzi albi cristalini, iar topitura ca un lichid incolor, clar, fără suspensii, cu miros caracteristic. Culoarea topiturii la 150°C în unități Hazen = 10 max, p. solidif. $140,63 \pm 0,02^\circ\text{C}$, indice de aciditate 0,04 mg KOH/g max., cenușă 0,01% max., conținut în fier 2 ppm max., substanțe volatile 0,05% max., puritate 99,9% min, căldura de topire 38 cal/g, căldura de vaporizare 70,5 cal/g, căldura specifică (l) 0,464 cal/g°C, căldura specifică (s) 0,326 cal/g, căldura de combustie 1113,2 kcal/mol. Presiunea de vaporii în mmHg este 10 la 141°C , 100 la 210°C , 200 la 232°C , 400 la 260°C și 700 la 288°C ; căldura specifică a vaporilor la 150°C este 0,308 cal/g°C și 0,358 cal/g°C la 250°C ; viscozitatea lichidului este 0,065 cP la 150°C și 0,405 cP la 250°C ; densitatea lichidului la 150°C este 1,068 g/ml și 0,976 la 250°C . D. este solubil în cloroform (prima cifră reprezintă solubilitatea la 25°C și cea de a doua la 60°C , g/100 g solvent): 10 și 23; în dicloroetenă: 6,4 și 18,8; în toluen: 4,3 și 10,4; acetat de etil: 3,5 și 10 și în metiletilectonă: 1,6 și 12,5. Mai puțin solubil

este în acetonă, eter etilic, tetraclorură de carbon, metanol și glicoli.

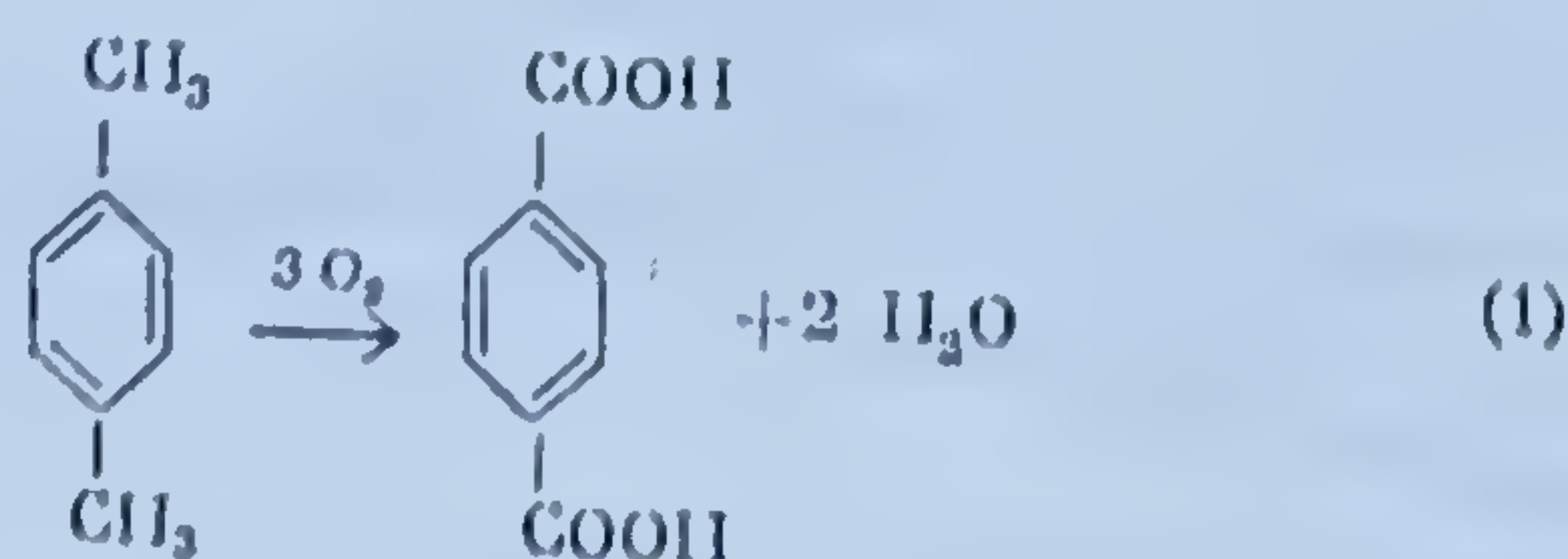
Acidul tereftalic are masa moleculară 166,13, se prezintă sub forma unor cristale aciculare sau pudră amorfă albă, cu punctul triplu 427°C; căldura de combustie 770,9 kcal/mol, căldura de sublimare 23,5 kcal/mol; temperatura de sublimare 402°C; căldura specifică 0,287 cal/g°C; densitatea 1,51 g/ml; presiunea de vapori 0,5 mmHg la 120°C și 4,7 mmHg la 150°C; solubilitatea, la 25°C în g/100 g solvent în dimetilsulfoxid de 20, în dimetilformamidă de 6,7, în acid sulfuric 95% de 2, practic insolubil în apă (0,0019 g/100 g), metanol, acid acetic și acid formic.

Proprietăți chimice. D. poate fi transesterificat cu alcooli, cu di- și trioli și cu poliglicoli, în prezența catalizatorilor bazici, trecând în esterii corespunzători și metanol. Transesterificarea cu glicol este folosită pentru fabricarea polietilentereftalatului.

Acidul tereftalic reacționează cu alcooli în prezența catalizatorilor acizi tari, la temperaturi joase sau moderate, și fără catalizatori, la temperaturi înalte. De asemenea reacționează cu glicolul producând polimeri pentru fibre și filme. Sărurile de amoniu, sodiu și potasiu sunt solubile în apă, fiind totodată o cale pentru purificarea acidului tereftalic. Cu acidul sulfuric fumans, acidul tereftalic formează, la 200...260°C, acid sulfotereftalic.

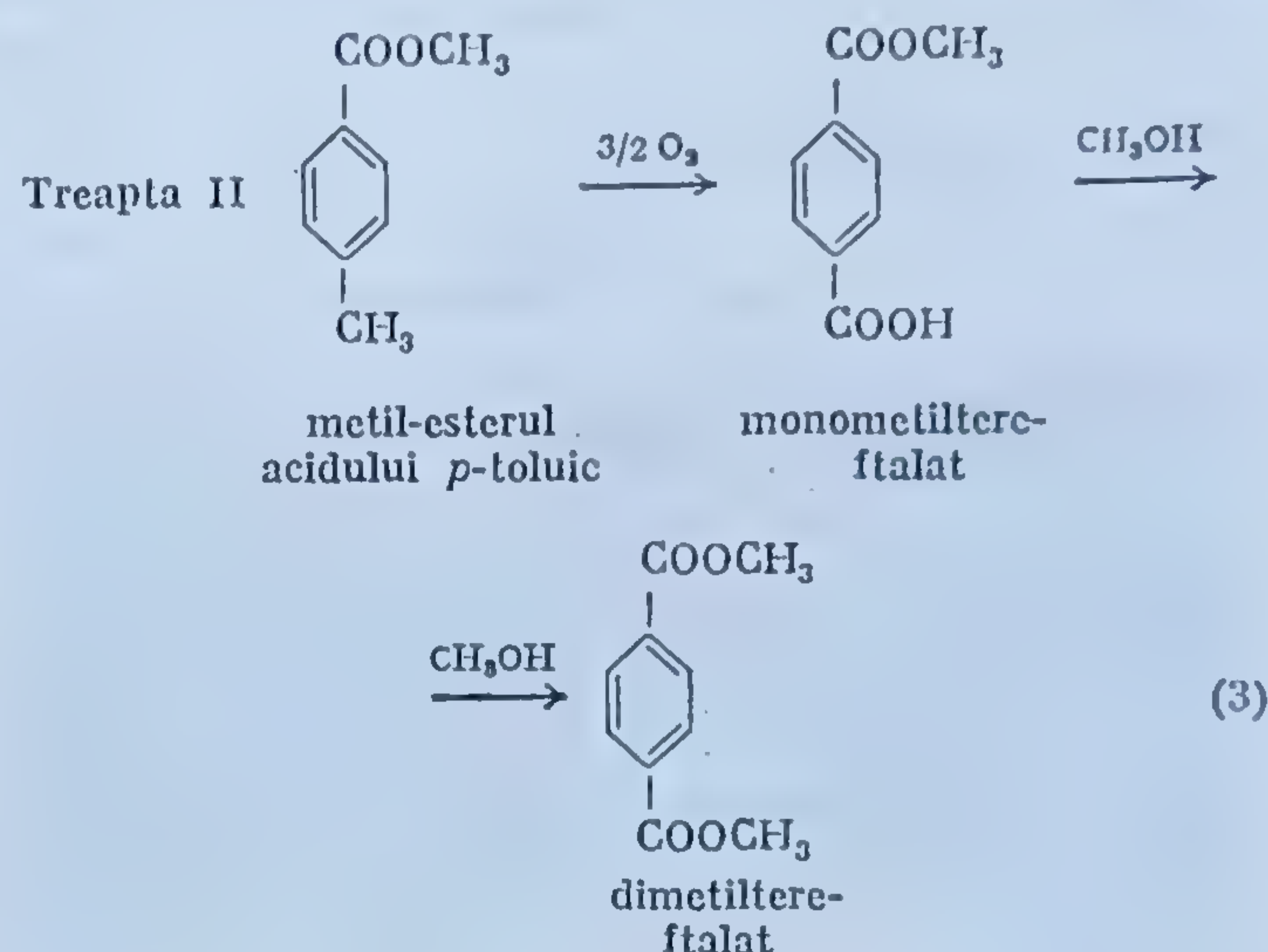
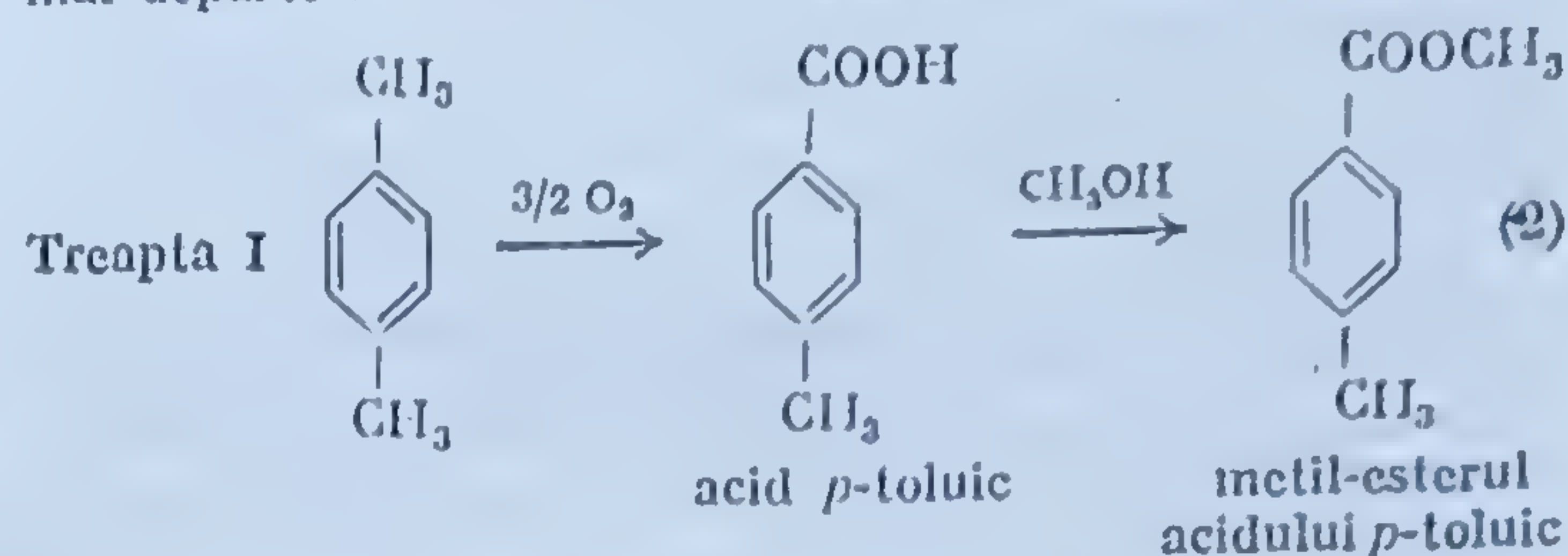
Fabricarea d. Nu se poate discuta despre producerea d. fără a vorbi de acidul tereftalic, acesta din urmă reprezentând un stadiu intermediar la oxidarea *p*-xilenului. Până în anul 1963 pe plan mondial aproape întreaga cantitate de poliester se producea pornind de la d. Purificarea acidului tereftalic astfel încât să corespundă cerințelor pentru fibre a prezentat dificultăți mari. Elaborarea unui procedeu de purificare corespunzător a condus la folosirea în măsură tot mai mare a acidului tereftalic pentru producerea fibrelor poliesterice. Pentru fabricarea acidului tereftalic, respectiv a d., s-au întreprins numeroase cercetări având în vedere importanța acestor intermediari. Metodele pot fi clasificate după materia primă utilizată în 4 categorii, și anume pornind de la: *p*-xilen, acid ortoftalic, acid benzoic sau toluen. Primele procedee de oxidare a *p*-xilenului au utilizat HNO₃ ca agent de oxidare. Ulterior s-a folosit aer sau oxigen. Procedeu prin oxidarea cu aer a *p*-xilenului este cel utilizat în prezent aproape în majoritatea instalațiilor. Procedeu folosind oxigen prezintă dezavantajul că necesită realizarea unei fabrici de oxigen, iar consumurile de catalizator și inițiator sunt mai ridicate. Metodele de oxidare cu aer la rândul lor se împart în două grupe, și anume:

— procedee în care oxidarea ambelor grupe metil se realizează într-o singură treaptă, obținându-se direct acid tereftalic conform reacției:



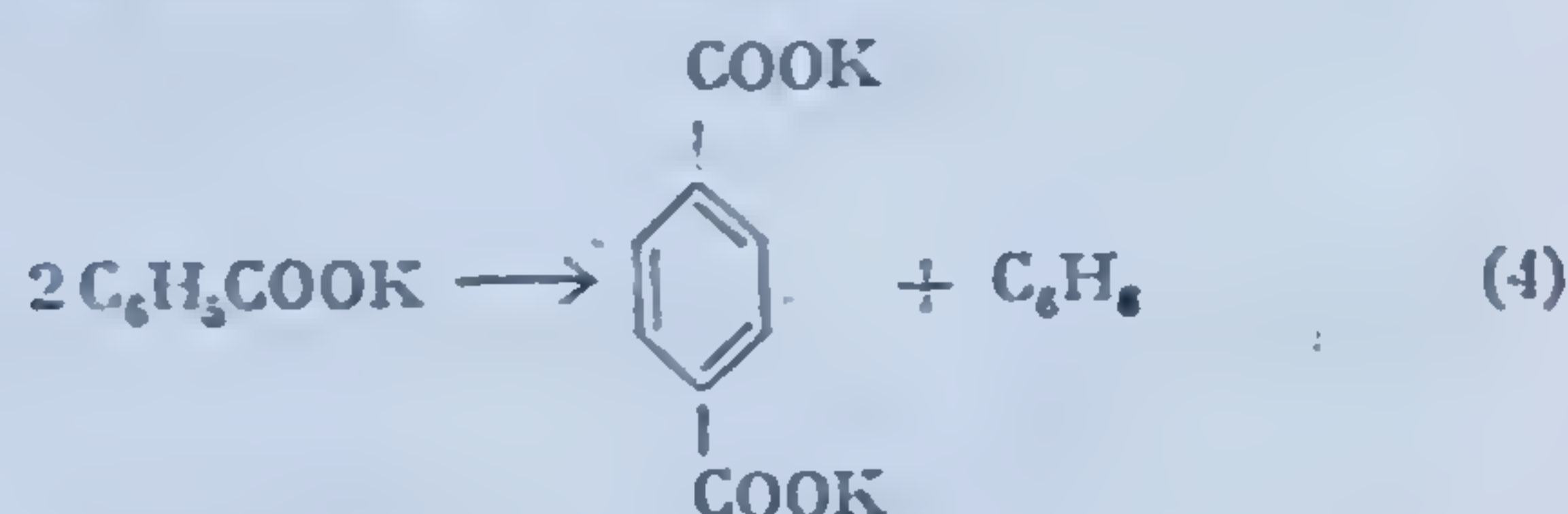
— procedee în care oxidarea se realizează în două trepte; în prima treaptă *p*-xilenul se oxidentă la acid *p*-toluic, care

se esterifică, iar în treapta a doua esterul *p*-toluic este oxidat mai departe la monometiltereftalat și esterificat la DMT.

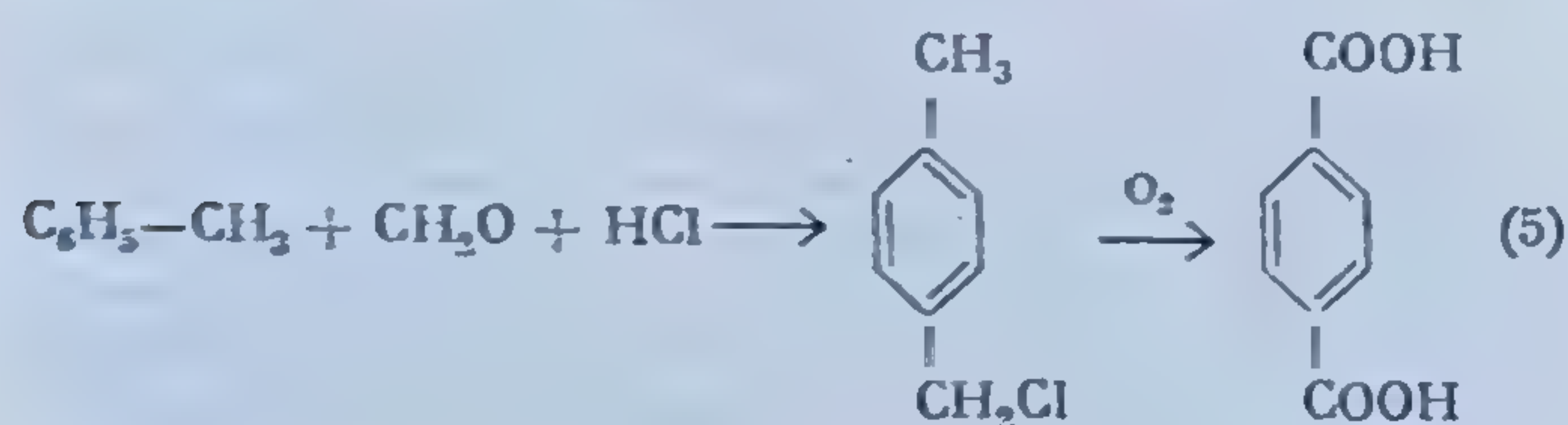


În procedeele de oxidare a *p*-xilenului într-o singură treaptă, oxidarea se realizează în mediu de acid acetic în prezență de săruri de Co și/sau Mn, drept catalizator. Ca promotor al reacției se folosește bromură de potasiu (tehnologia Amoco, Hüls, IFP, Scientific Design — Mid Century) sau aldehidă acetică (tehnologia Toray, Eastman Kodak). Oxidarea are loc la temperaturi de 180...200°C și presiune de 15—30 bar, în cazul folosirii bromurii de K drept promotor, și de 100...140°C și presiune atmosferică, cu acetaldehidă drept promotor. Unele tehnologii (Teljin Ltd) nu prevăd promotori. Lipsa acestora este compensată de utilizarea unor cantități mai mari de catalizator care se recirculă. Reacția are loc la 100...130°C și presiuni până la 10 bar. Metodele de oxidare a *p*-xilenului în 2 trepte (tehnologia Witten, Dynamit-Nobel) utilizează un catalizator de Co sau Co/Mo, tot în mediu de acid acetic. Temperatura este de 120...140°C, iar presiunea 5—8 bar. În ambele procedee se poate obține acid tereftalic sau d. În cazul în care se obține direct acid tereftalic, purificarea acestuia până la specificația cerută de fibro este dificilă din cauza solubilității sale scăzute în apă sau acid acetic și faptului că el mai mult sublimază decât se topește la 425°C. Inițial el era transformat în d. Ulterior au apărut procedee de purificare a acidului tereftalic (Amoco, Mobil, Mitsubishi) sau procedee în care oxidarea se face în asemenea condiții, încât nu se formează impuritățile nedorite greu de îndepărtat, în special 4-carboxi-benzaldehidă sau acid *p*-toluic (Amoco, Maruzen). S-a propus un procedeu de producere a acidului tereftalic prin amonoliza *p*-xilenului la nitril și transformarea acestuia în acid. Amestecul de *p*-xilen și *p*-toluenitrilul recirculat reacționează cu NH₃ în prezență de catalizator (oxizi metalici), care are în același timp rolul de a transfera oxigenul. În timpul procesului, catalizatorul se reduce și trebuie reoxidat. Selectivitatea amonolizei este de 90%. Ca produse secundare se formează, printre altele, benzonitril și acid cianhidric. În schimb, nu se mai formează aldehidă, ceea ce prezintă un avantaj al procedurii. În faza următoare are loc hidroliza teroftalonitrilului și formarea sării de amoniu, care, după recristalizare, se supune descompunerii termice în

acid tereftalic; acesta se spală și se usucă. Acest procedeu nu s-a folosit la scară industrială, dar se susține că cheltuielile de producție sînt cu cca 20% mai scăzute față de procedeele de oxidare. Procedul de producere a acidului tereftalic prin izomerizarea orto-ftalatului de potasiu (procedul Henkel) a fost utilizat pînă în 1960. Izomerizarea are loc la 400°C și presiuni de 20 bar, în prezență de combinații ale Zn sau Cd drept catalizator. O altă cale de producere a acidului tereftalic pornește de la benzoatul de potasiu și disproporționarea acestuia la temperaturi de 400...450°C și presiuni pînă la 60 bar, în prezență de benzoat de Cd sau Zn drept catalizator:



Procedul nu a atins însă faza industrială. S-a propus sinteza acidului tereftalic prin carboxilarea toluenului cu CO₂, în prezență HF și BF₃, la 0°C. Conversia toluenului este de 85%, iar a CO₂ de 98%. Produsul reacției este un complex al *p*-toluialdehidei cu HF-BF₃, care se descompune prin adăugare de benzen. În a 2-a etapă *p*-toluialdehida se oxidează la acid tereftalic cu aer în prezență de catalizatori de Co, operație analoagă cu oxidarea *p*-xilenului. Alt procedeu pornind de la toluen este clorometilarea acestuia. Formaldehida și HCl reacționează cu toluenul, dar se produc atît izomerul *para*, cit și *orto*. În faza următoare intermediarul este oxidat la acizii respectivi:



La fiecare mol de acid tereftalic se formează 0,7 mol acid orto-ftalic. Avantajul principal al acestor tehnologii constă în utilizarea unei materii prime ieftine și disponibile în cantități mari, iar dezavantajul este corozivitatea mediului și probleme legate de prezența boraților în cazul folosirii BF₃. În prezent, majoritatea instalațiilor de d. utilizează procedul de oxidare a *p*-xilenului în 2 trepte (Witten, Hercules, Dyna-

mit Nobel). În fig. 1 se prezintă schema unei asemenea instalații. Ambele trepte de oxidare au loc în același reactor în care se introduce *p*-xilen, ester *p*-toluic, catalizator și aer de oxidare. Se utilizează mai multe reactoare în serie (de obicei 3). Oxidarea *p*-xilenului se produce cu viteză mai mare decît cea a esterului *p*-toluic, astfel încît în primul reactor are loc în principal oxidarea *p*-xilenului, în timp ce în celelalte se oxidează esterul *p*-toluic. În afară de acid *p*-toluic (prin oxidarea *p*-xilenului) și monometiltereftalat (prin oxidarea esterului *p*-toluic) se mai formează direct acid tereftalic și acid tereftalaldehidic. Acesta din urmă, după esterificare este recirculat cu fluxul de ester *p*-toluic și oxidat la rîndul său la monometiltereftalat. Ca produse secundare se mai formează acid benzoic, acid izoftalic, acid trimetilic, produse de oxidare inferioare ca: CO, CO₂, acizi formic, acetic, precum și produse de condensare cu punct de fierbere ridicat. Reactorul este de tip izoterm, căldura reacțiilor exoterme fiind preluată prin generare de abur de joasă presiune. Constructiv, reactorul este de tip coloană, umplut cu mediul de reacție lichid și prevăzut în interior cu fascicule tubulare. În spațiul dintre țevi circulă apa de răcire. Aerul de oxidare este introdus printr-un distribuitor în partea inferioară. După striparea produselor ușoare din „oxidat”, amestecul de acid *p*-toluic și monometiltereftalat este esterificat cu metanol în ester *p*-toluic și, respectiv, d. („ester brut”). Reacția de esterificare are loc într-un reactor de tip adiabatic, la temperatura de 240...260°C și presiune de 20-25 bar, fără catalizator cu metanol în fază de vapori supraîncălziți. Esterul brut este separat prin fracționare în ester *p*-toluic, d. și reziduu. Esterul *p*-toluic se recirculă la oxidare, el servind și ca diluant al masei de reacție. D. brut este purificat prin recrystalizări și spălări repetate, de ester *p*-toluic, dimetilortoftalat (DMO), dimetilizoftalat (DMI) și produse cu punct de fierbere ridicat, care rămîn dizolvate în soluțiile mume. La recrystalizarea a doua se utilizează metanol pur, iar la prima — filtratul de la recrystalizarea a doua. Filtratul de la prima recrystalizare este supus fracționării într-o coloană, în vederea recuperării metanolului. Reziduu de la baza coloanei conține substanțe oxidabile (ester *p*-toluic) și este recirculat la oxidare. Pentru a nu se acumula produsele secundare, o parte din reziduu este supus distilării în vederea îndepărtării dimetilortoftalatului, dimetilizoftalatului și produselor cu punct de fierbere ridicat. Distilatul acestei coloane se recirculă la oxidare cu fluxul de ester *p*-toluic. După recrystalizarea a doua, d. topit este supus distilării în vid pentru îndepărtarea urmelor de impurități (compusi cu punct de fierbere ridicat care influențează în special culoarea) și a urmelor de metanol. Secvența fazelor de purificare a d. diferă de la o tehnologie la alta. Avînd în vedere cererea

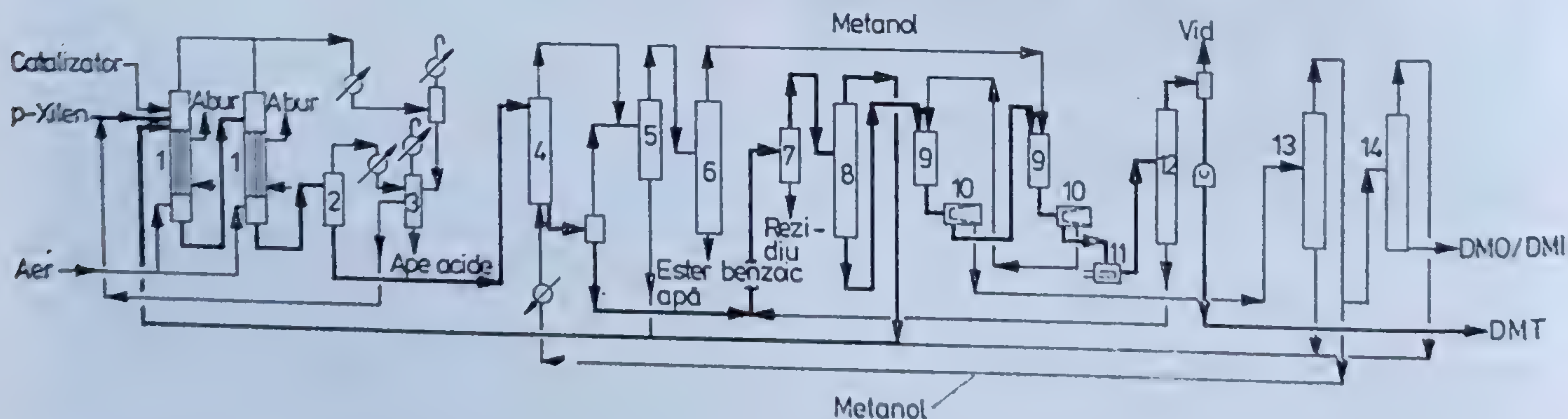


Fig. 1. Fabricarea dimetiltereftalatului (DMT) prin oxidarea cu aer a *p*-xilenului: 1 — reactoare de oxidare; 2 — coloană de stripare oxidat; 3 — separator de faze; 4 — reactor de esterificare; 5 — coloană de separare ester; 6 — coloană de fracționare metanol; 7 — evaporator; 8 — vas de recrystalizare; 9 — centrifugă decantoare; 10 — topitor; 11 — coloană de distilare a dimetiltereftalatului; 12 — coloană de distilare filtrat; 13 — coloană de distilare reziduu; 14 — coloană de distilare reziduu.

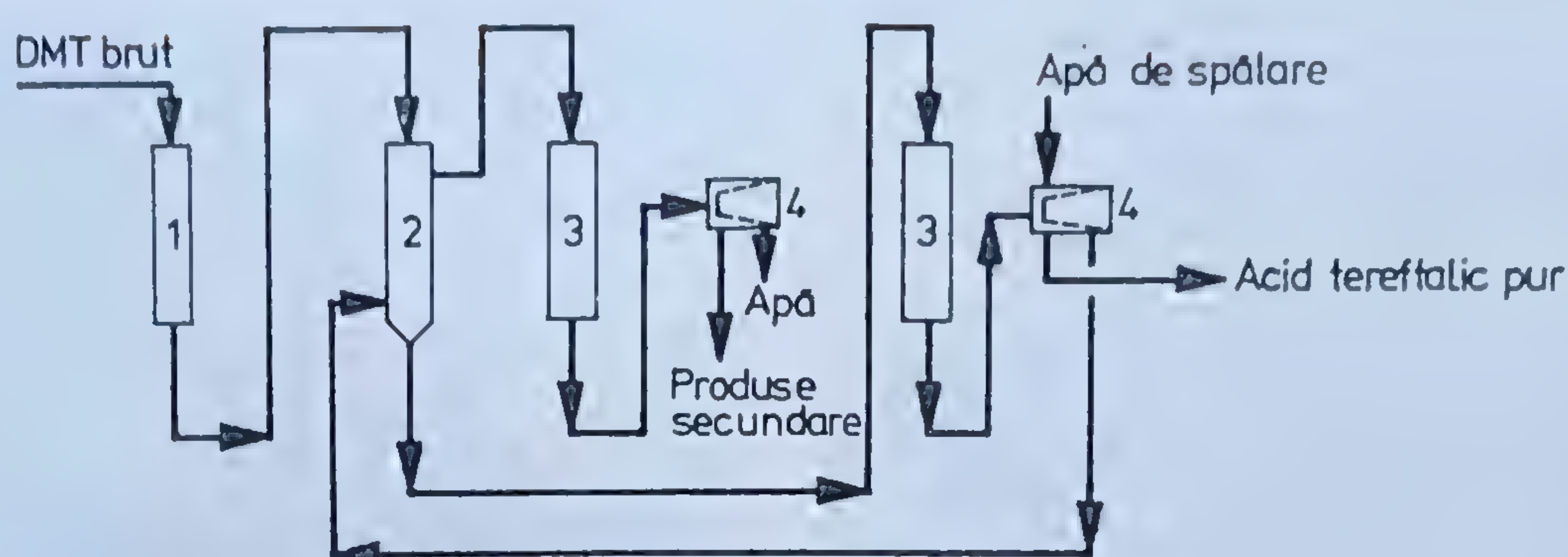


Fig. 2. Hidroliza dimetiltereftalatului brut la acid tereftalic:
1 — vas de hidroliză; 2 — coloană de spălare; 3 — vas de cristalizare; 4 — centrifugă.

de acid tereftalic în loc de d. pentru fibre poliesterice, unele tehnologii (Dynamit Nobel) prevăd completarea instalațiilor existente de d. cu o secție de hidroliză a d. brut la acid tereftalic. Hidroliza se efectuează cu apă la 250...280°C, conform schemei din fig. 2. Se utilizează vasele de cristalizare și centrifugele de la purificarea d. Acidul tereftalic se produce prin oxidarea *p*-xilenului într-o singură treaptă, cu sau fără purificare. În unele instalații acidul tereftalic brut este purificat de combinațiile carbonilice prin hidrogenarea acestora la alcoolii respectivi, solubili în apă. În acest scop dispersia de acid tereftalic în apă, după o preîncălzire prealabilă, se trece printr-un reactor de hidrogenare, la presiune ridicată, pe catalizator de Pd depus pe cărbune activ. Acidul tereftalic insolubil în apă se filtrează, se spală și se usucă. O altă tehnologie de purificare a acidului tereftalic constă în îndepărtarea impurităților prin cracare catalitică în fază apoasă. Acestea se transformă în combinații solubile în apă, care se îndepărtează prin cristalizare și filtrare. În alte instalații, acidul tereftalic pur se produce prin oxidarea selectivă a *p*-xilenului. În fig. 3 se prezintă schema simplificată a unui asemenea proces. *p*-Xilenul în prezența acidului acetic și catalizatorului este oxidat complet în condiții în care nu se formează impurități. Amestecul de reacție este trecut într-un vas de cristalizare. După centrifugare, spălare și uscare se obține acid tereftalic pur. Apele mume sînt supuse mai întâi distilării, după care din produsul de bază se recuperează catalizatorul care se recirculă la oxidare. Consumul de *p*-xilen variază

în funcție de tehnologie între 0,58 și 0,63 t/t d. sau acid tereftalic, iar cel de metanol între 0,36 și 0,38 t/t d.

Depozitare și transport. D. poate fi manipulat și depozitat o perioadă lungă de timp sub formă solidă ca fulgi sau brichete (de cca 5 g fiecare). Pentru transport pe distanțe lungi, d. trebuie să fie sub formă solidă. Prin brichetare și ambalare în containere pliabile din cauciuc, conținând fiecare 2—4 t, costurile de transport și de manipulare scad simțitor. Se ambalează și în saci de hirtie de 25—40 kg. O caracteristică principală a d. este faptul că poate fi manipulat și transportat cu ușurință sub formă lichidă într-un interval mare de temperaturi, peste temperatura de topire, de 141°C. Se depozitează în rezervoare cilindrice verticale, încălzite cu abur de 10—12 bar, care circulă prin semițevi sudate pe partea exterioară și izolat termic întreg ansamblul. Se transportă cu autocisterne la distanțe de 50—100 km. Acidul tereftalic pur se ambalează în saci de hirtie cu mai multe straturi, în greutate normală de 25—40 kg, pe paleți de pînă la 2 t, returnabili.

Proprietăți toxice și explozive. D. sub formă de pulbere în atmosfera de lucru nu trebuie să depășească concentrația (CMA) medie de 2 mg/m³ și limita maximă de 5 mg/m³. Norul de praf de d. are o temperatură de aprindere de 570°C, o energie minimă de aprindere de 0,02 J și o concentrație minimă de explozie de 0,03 g/l. Punctul de inflamabilitate (metoda cu creuzet deschis) este 146°C și punctul de aprin-

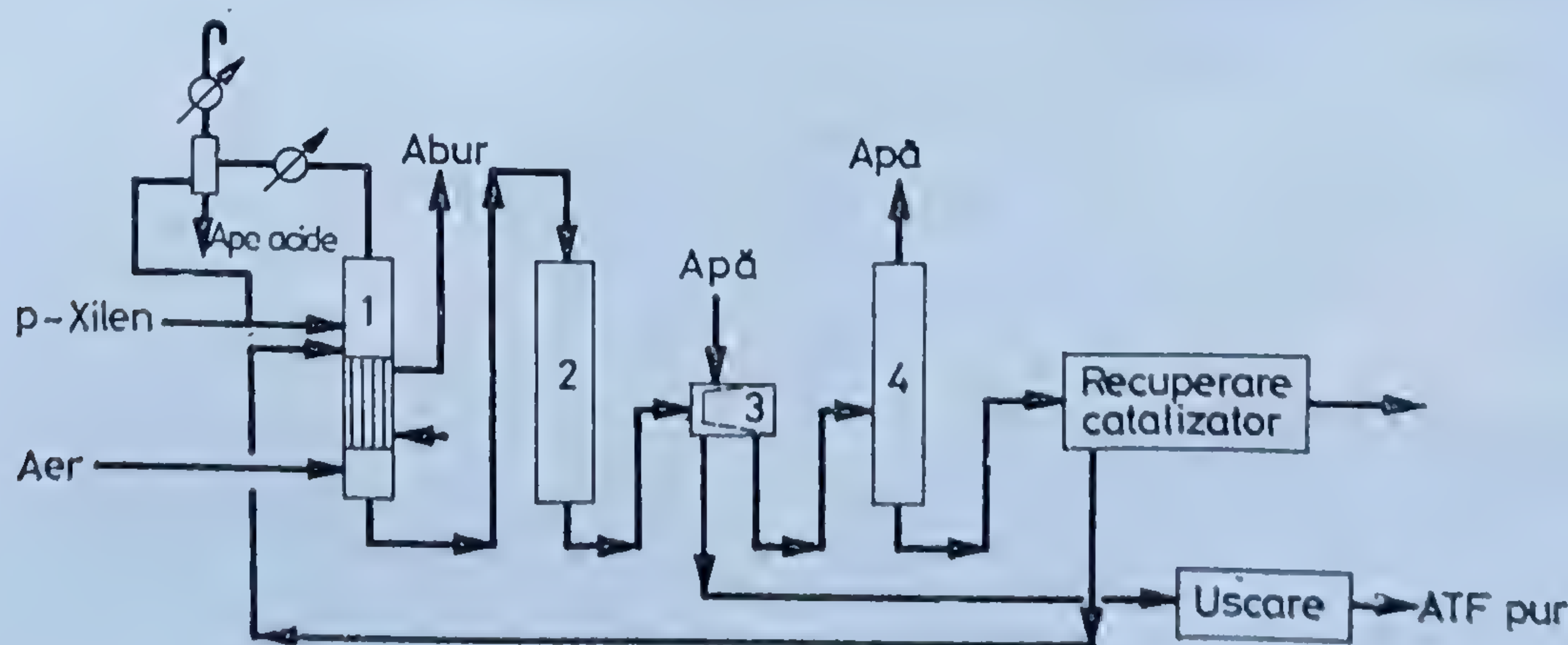
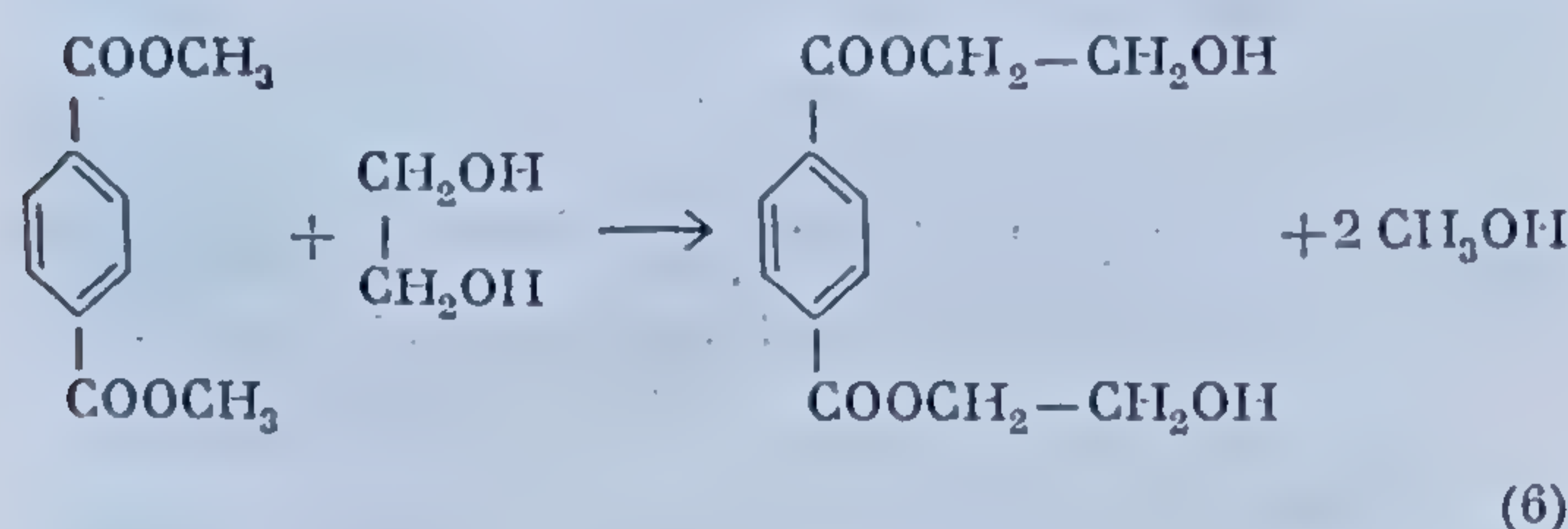


Fig. 3. Fabricarea acidului tereftalic pur, prin oxidarea selectivă a *para*-xilenului într-o singură treaptă:
1 — reactor de oxidare; 2 — vas de recristalizare; 3 — centrifugă; 4 — coloană de distilare.

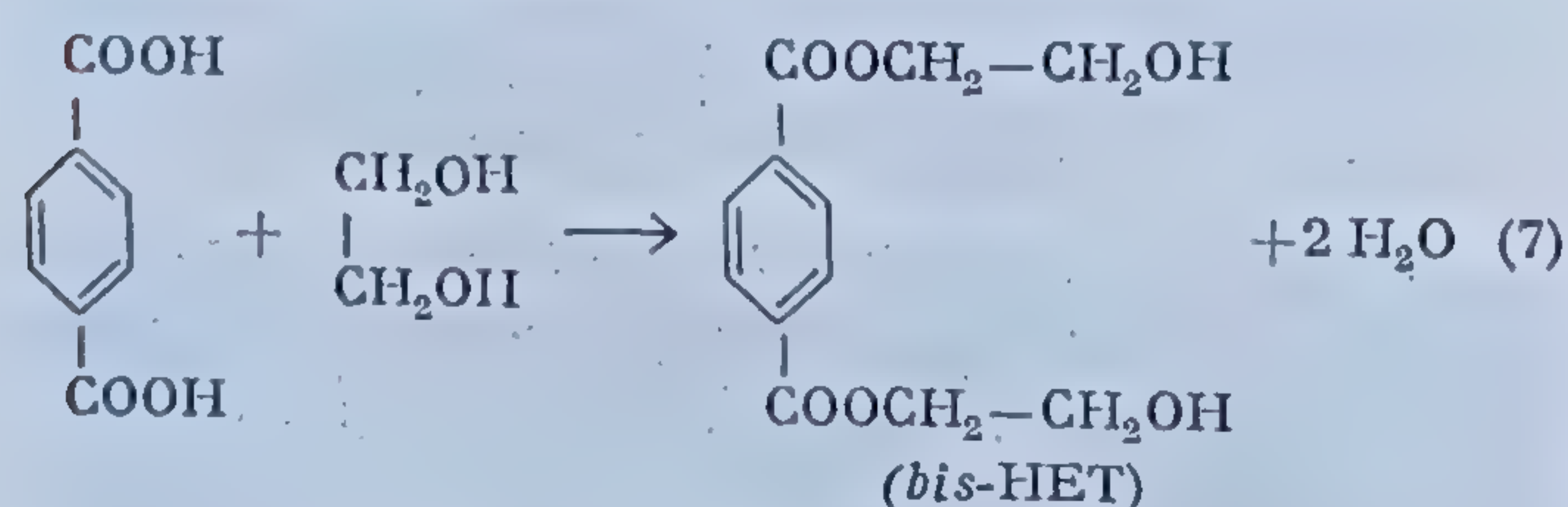
2,2-DIMETOXIPROPAN

dere 155°C. Acidul tereftalic are o toxicitate redusă și nu se absoarbe prin piele, dar este un iritant mediu al pielii. CMA = 0,1 mg/m³ în stare de pulbere. Dozele letale intraperitoneale sînt de 800 mg/kg la șoareci și 1600 mg/kg la șobolani, cu o întârziere a morții de pînă la 48 h. Temperatura de aprindere a norului de praf de acid tereftalic este 680°C, energia minimă de aprindere 0,02 J, iar concentrația minimă de explozie este de 0,05 g/l.

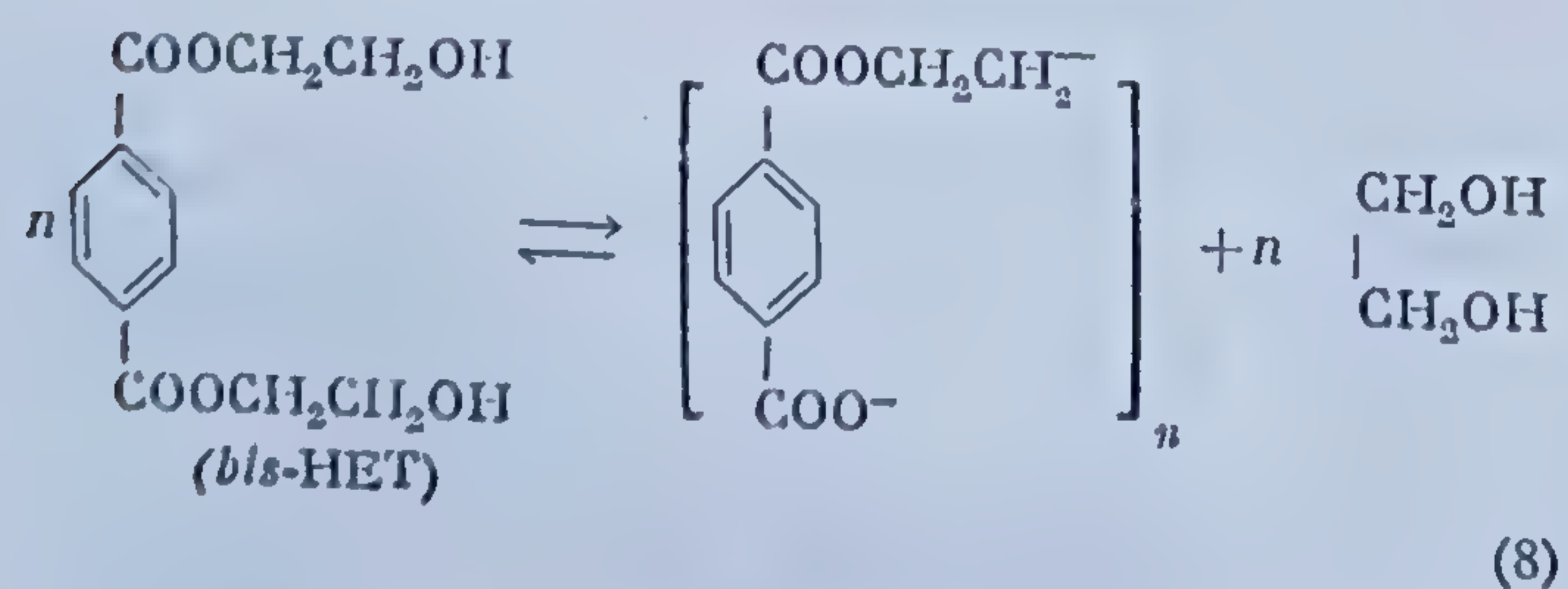
Utilizări. D. și acidul tereftalic au fost cunoscute încă din 1930, dar primele utilizări industriale pentru fabricarea fibrelor poliesterice datează din 1949 (I.C.I., Marea Britanie) și 1953 (Du Pont, S.U.A.). Din cauza dificultăților întâmpinate la purificarea acidului tereftalic, mai ales în procedeul inițial de oxidare a *p*-xilenului cu acid azotic, s-a folosit ca materie primă pentru producerea polietilentereftalatului, mai ales d. După ce s-a reușit să se producă acidul tereftalic purificat, utilizarea sa a devenit competitivă. În prezent există o preferință pentru acid tereftalic și o creștere mai mare a producției de acid tereftalic față de d. Din producția mondială de d. și acid tereftalic pur, peste 90% se folosește la producția fibrelor poliesterice, cele care domină piața fibrelor. Prin transesterificarea d. sau prin esterificarea acidului tereftalic pur cu etilenglicol, se formează bis (β-hidroxietil) tereftalat (bis-HET) după reacțiile:



metanolul recuperîndu-se și recirculîndu-se la fabricarea d.



se formează și un număr de oligomeri în ambele reacții. În al doilea stadiu, prin policondensarea bis-HET se obține polietilentereftalatul (PET), conform ecuației:

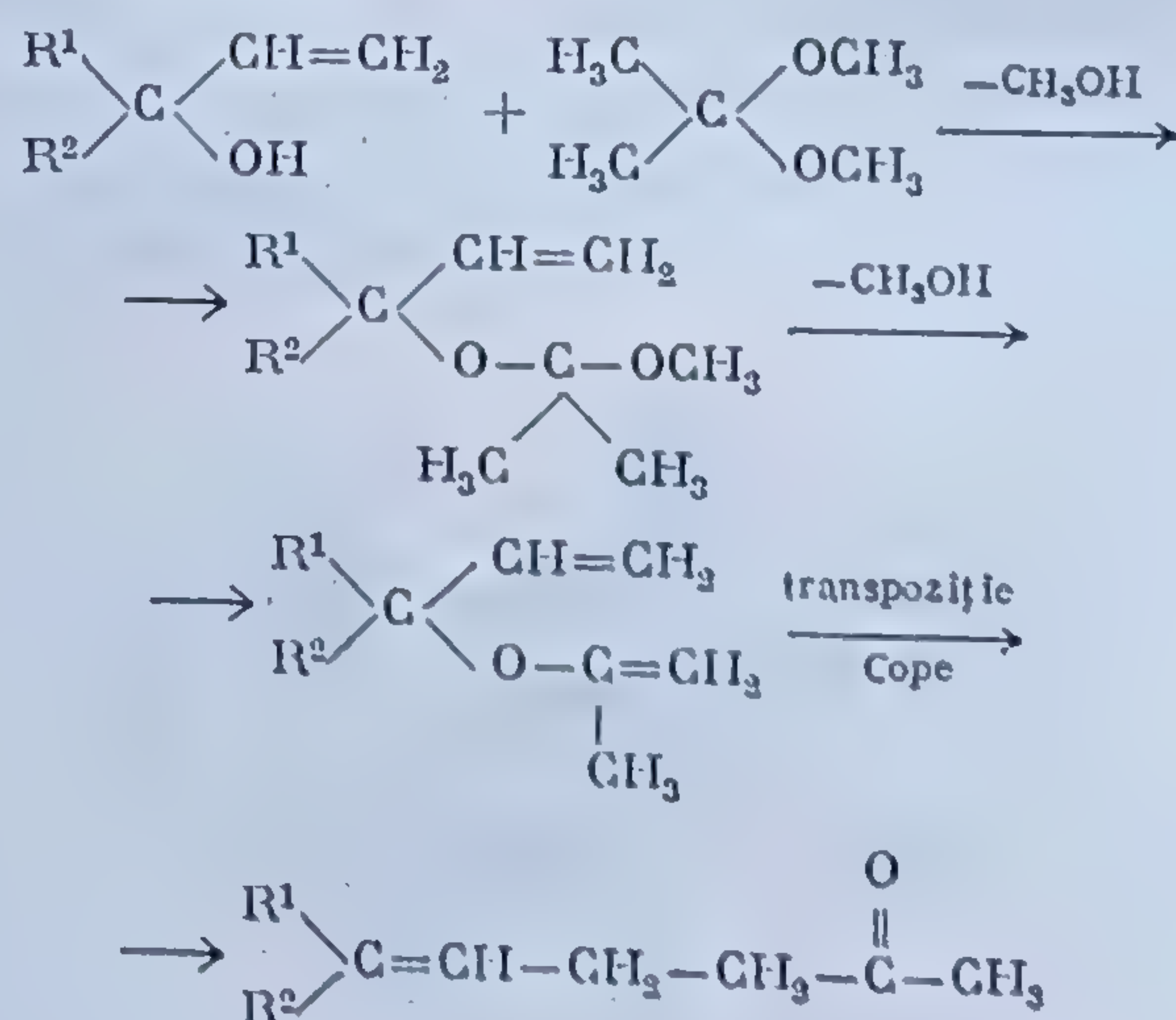


Polietilentereftalatul se folosește la fabricarea fibrelor, foliilor și recipientelor cavi (din polimeri biorientați). Nu se poate utiliza pentru injecție, ca material plastic, dar se folosește în locul lui cu succes polibutlentereftalatul. Noi calități de polietilentereftalat se folosesc în industria automobilelor pentru sistemul de aprindere, corpuri de vană hidraulică, rotoare de aprindere, carcasă Delco, conectoare de bobine, în electro-nică, în mecanică, ș.a. Se produce, de asemenea, sticle pentru băuturi nealcoolice, de 1 și 2 l, pentru ape minerale etc. Preferința pentru acid tereftalic pur în locul d. se justifică prin: prețul mai scăzut al acidului tereftalic pur; se formează 17% mai multă fibră poliesterică din aceeași cantitate de acid

tereftalic pur (decît din d.); nu mai este nevoie de reconcentrarea și recircularea metanolului și investițiile pentru fibre poliesterice din acid tereftalic pur sînt cu 20% mai mici decît la d. Multă vreme însă s-a considerat că puritatea avansată a d. îl face preferat pentru producerea de fibre. Oricum producția de d. și acid tereftalic pur merge încă în paralel; diferențe de ritm de dezvoltare în favoarea acidului tereftalic pur la noile capacități există însă.

Bibl.: Prowstein, A., *Chem. Tech.*, iul. 1971, Brevet DOS1568421, 1967, Dynamit Nobel; Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, ed. 2, John Wiley, New York: *Hydr. Proc.*, nov. 1985, *Chemk. Paug.*, 1978.

2,2-DIMETOXIPROPAN, dimetilcetalul acetonei, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OCH}_3)_2-\text{CH}_3$, a fost obținut pentru prima oară de Claisen în 1889 din acetonă și ortoformiat de metil. D. este un lichid incolor, cu miros caracteristic, mentolat, p.t. -47°C, p.f. 80,5°C (760 torr), d_4^{25} 0,849, n_D^{25} 1,376, căldură specifică 218 J/mol·K (25°C), punct de inflamabilitate -10°C, căldură de formare -109,92 kcal/mol. Formează azeotrop cu metanolul. D. este puțin solubil în apă, dar complet miscibil cu toți solvenții organici. Se obține din acetonă și ortoformiat de etil, acetonă și metanol prin acetalizare directă, din 1,3-dioxolani prin transecetalizare, din 2-metoxipropenă prin adăugare de metanol în mediu acid, din acetat de izopropenil și metanol în prezența HgO și BF₃, din alenă și metanol în prezența sărurilor de mercur și a eteratului de BF₃, din propină și metanol în mediu bazic etc. Metoda de obținere din acetonă și metanol prin cetalizare directă este cea mai utilizată. Reacția are loc în prezența unui acid puternic (se preferă schimbătorii de ioni puternici acizi), la temperaturi scăzute ce favorizează deplasarea echilibrului spre cetal. D. se separă prin distilare azeotropă urmată de spălare cu soluție apoasă de NaOH. Purificarea se realizează prin rectificare. D. reacționează în cataliză acidă cu alcoolii și fenolii formînd fie cetali mici, fie alți cetali prin transecetalizare. Cu etinil- și vinilcarbinolii reacția poate fi condusă în așa fel încît să nu se oprească la cetalul mixt, ci să meargă mai departe, din cetalul mixt eliminîndu-se metanol cu formarea unei 2-alcoxi-propene care suferă o transpoziție Cope, rezultînd o cetonă cu un număr de trei atomi de carbon în plus:



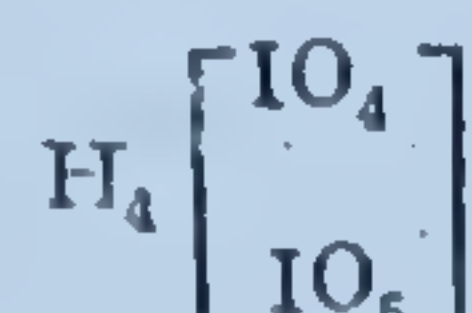
Pe această reacție se bazează folosirea d. în sinteza diferitelor substanțe organice utile în obținerea vitaminei E, prostaglandinelor etc. D. reacționează cu acizii carboxilici în condiții foarte blînde, rezultînd esterii metilici ai acestora. Reacția are loc la temperatura camerei cu randament ridicat, d. funcționînd ca un consumator de apă și furnizor de metanol pe tot parcursul reacției. D. reacționează rapid și cantitativ cu apa, pe aceasta bazîndu-se o serie de alte aplicații, ca: agent de îndepărtare rapidă a apei din diverse preparate pen-

tru microscopia electronică, aditiv în cernelurile flexografice, agent de deshidratare rapidă a catalizatorilor de polimerizare fără a fi necesară încălzirea. Proprietatea de a fi solubil în diverse substanțe organice și de a facilita amestecarea acestora cu alcoolii a dus la utilizarea d. la stabilizarea combustibililor care conțin metanol sau etanol (eliminând tendința de separare de faze), stabilizarea uleiului de soia tratat cu etanol, permițând utilizarea acestuia ca înlocuitor de motorină, creșterea cifrei octanice. Ca și alți cetali, d. se utilizează pentru protejarea prin transecetalizare a grupelor alcoolice sensibile din moleculele organice supuse unor transformări chimice. V. și Cetali.

DIMEZOPERIODIC, ACID ~, $H_4I_2O_9$, masa mol. 401,65, substanță cristalină, incoloră, stabilă, de cca 60 de ori mai greu solubilă în apă decât acidul periodic H_5IO_6 . Derivă de la acidul ortoperiodic stabil H_5IO_6 prin înlocuirea unui oxigen din moleculă cu radicalul IO_4^- . Formează săruri numite *dimezoperiodați* de tipul $M_4^I I_2O_9$ și $M_2^{II} I_2O_9$. Se prepară prin tratarea sării de bariu $Ba_2I_2O_9$ cu acid sulfuric:

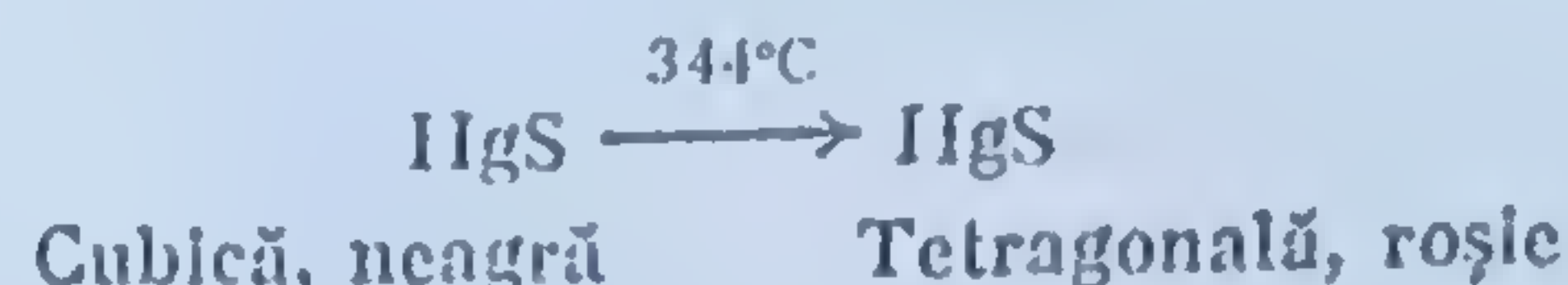


Se poate obține și prin tratarea sării de argint $Ag_4I_2O_9$ cu acid clorhidric diluat. A fost obținută și sarea $K_2H_2I_2O_9$, frumos cristalizată, stabilă în soluție și în stare solidă. Prin titrări conductometrice s-a stabilit tetrabazicitatea acidului. Structural este un izopoliacid de forma:



DIMORFISM, proprietate a unor elemente sau compuși chimici de a cristaliza în două sisteme cristalografice deosebite. De exemplu, carbonul cristalizează fie în rețea cubică (diamant), fie în rețea hexagonală (grafit), oxidul de plumb (PbO) cristalizează fie în rețea tetragonală (*lilarga*, roșie), fie în rețea rombică (*masicot*, galbenă) etc. (tabelul 1). Proprietățile fizico-chimice ale acestor cristale diferă în funcție de tipul rețelei cristaline de care aparține. În cazul carbonului de exemplu, pe cînd forma cubică (diamant) este incoloră, transparentă, strălucitoare și puternic refringentă, avînd duritatea 10 (scara *Mohs*), forma hexagonală, stratificată (grafit), are culoarea neagră-cenușie cu luciu metalic, moale, unsuroasă la pipăit, opacă, cu proprietatea de a cliva și lăsa o urmă cenușie pe hîrtie și duritate foarte mică (1—scara *Mohs*). Sub acțiunea temperaturii, substanțele dimorfe se transformă din forma cristalină mai puțin stabilă,

în forma cea mai stabilă. Astfel de transformări se numesc *monotrope* și sînt ireversibile. De exemplu:



DINAMICA FLUIDELOR, capitol al mecanicii care prevede, explică, studiază și măsoară mărimile și legile naturale ale fluidelor în curgere. Prin curgere se înțelege atât deplasarea unei mase fluide față de o suprafață solidă (curgerea gazelor sau lichidelor prin conducte, de exemplu), cît și deplasarea unor porțiuni de fluid, unele față de altele (amestecarea fluidelor, jeturi sau picături de lichid într-un gaz sau în alt lichid, bule de gaz în lichid etc.). Există și sisteme care implică faza solidă și a căror comportare este asimilată unui fluid (dispersii, strat fluidizat, pulberi sau mase granulare antrenate de un curent de fluid, de exemplu). Pentru cazuri simple, cum sînt curgerile în jurul unor corpuri solide izolate, cele în care contribuția forțelor de frecare este neglijabilă și altele, fenomenele pot fi exact descrise matematic și soluțiile pot fi comparate cu măsurători experimentale. Pentru ingineria chimică, domeniu în care nu există, practic, sistem în care transformările fizice sau chimice să nu fie însoțite de deplasarea unor fluide (amestecare, transport, curgeri monofazice sau multifazice prin straturi de umplutură, jeturi în duze etc.), este mai puțin important să fie calculate, pînă la ultimele detalii, particularitățile curgerii. Cunoașterea amănunțită a vitezei, presiunii, densității, viscozității unui fluid în fiecare punct din axul și de pe secțiunea transversală a unei conducte, pe un traseu pe care această conductă prezintă coturi, ramificații, variații ale diametrului, nu este utilă inginerului chimist. Cu posibilitățile actuale ale calculatoarelor electronice, timpul necesar rezolvării unei asemenea probleme a fost estimat la 15 miliarde ani. Modele fizice și corelații matematice permit inginerului chimist calculul și măsurarea debitelor și a vitezelor unui fluid (valori medii), determinarea, cu erori acceptabile, a căderilor de presiune într-un utilaj sau într-o rețea de conducte, evaluarea fenomenelor de amestecare, coalescență și redistribuire a fazelor, a existenței și importanței curgerilor preferențiale și a distribuției necorespunzătoare a fluidelor, caracterizarea jeturilor, a emisiilor atmosferice, studierea apariției turbulenței, provocarea sau împiedicarea ei, corelarea fenomenelor de curgere cu cele de transfer termic, de masă și cu reacțiile chimice. Deducerile teoretice ale d. f. sînt în majoritatea cazurilor completate cu informații deduse experimental sau pe modele. O analiză mai profundă a fenomenelor de curgere se justifică în sisteme care

Tabelul 1

Exemple de substanțe dimorfe

Substanța	Sisteme de cristalizare, denumirea, culoarea	
C	Cubic (diamant), incolor, transparent, luciu puternic, duritatea 10 (scara <i>Mohs</i>)	Hexagonal stratificat (grafit), cenușu-negru, luciu metalic, opac, duritatea 1 (scara <i>Mohs</i>).
CaCO ₃	Romboedric (calcită), incolor, sticlos, transparent	Rombic (aragonită), incolor, sticlos, gras
ZnS	Cubic (blendă), galben-brun	Hexagonal tip würtzită, brun-închis
HgS	Trigonal (cinabru), roșu-stacojiu	Cubic, negru
FeS ₂	Cubic (pirita), octaedrii galben-aurii	Romboedric (marcasita), tabular, galben cenușiu
PbO	Tetragonal (<i>lilarga</i>), roșie	Rombic (<i>masicot</i>), galben
HgO	Rombic, galben	Hexagonal, roșu

implică particule solide izolate (dizolvare, cristalizare, reacție fluid-solid catalitică sau necatalitică), vidul avansat, fenomene capilare etc. D. f. studiază corpuri ce pot suferi orice deformări, aspect care o distinge de alte capitole ale dinamicii. Fenomenele de deplasare și deformare continue, de turbulență sînt esențiale în d. f. și apar numai accidental în dinamica solidelor, unde corpurile sînt fie rigide, fie sînt capabile de deformări limitate. Studiul corpurilor care pot suferi deformări neelastice, revenind într-o proporție mai mare sau mai mică la forma inițială, după încetarea acțiunii forței ce a cauzat deformarea, constituie obiectul *reologiei*, știință care include și generalizează rezultatele d. f. Sînt situații în care mecanica solidelor elastice și d. f., ca un capitol al reologiei, conlucrează (de exemplu, pentru studiul extruderii materialelor plastice, al curgerii pastelor, sistemelor disperse, gelurilor, sticlei topite). Cu notabile excepții, d. f. consideră fluidele ca medii continue. Referirea la un punct din masa fluidă continuă nu va desemna o moleculă, ci o regiune fizic infinitesimală ca dimensiuni (particulă sau element de fluid) încă suficient de mare față de molecule sau de distanțele ce despart moleculele. Pentru o particulă de fluid (în mod obișnuit un ansamblu alcătuit din cca 10^{10} molecule), proprietăți, cum sînt: densitatea, temperatura, viscozitatea, căldura specifică, tensiunea superficială, culoarea, au încă sensul fizic obișnuit, pe care l-ar pierde dacă particula de fluid ar desemna o moleculă individuală. Viteza unui element de fluid este viteza centrului său de greutate; ca valoare, ea este în general inferioară vitezei moleculelor individuale, calculată din teoria molecular-cinetică a materiei. Fluidul nu mai poate fi considerat continuu atunci cînd diametrul conductei sau altă dimensiune geometrică importantă a sistemului devine comparabil cu drumul liber mijlociu al moleculelor (vid avansat, curgere prin spații înguste). D. f. este subdivizată în gazodinamică (în care compresibilitatea mediului gazos este importantă) și hidrodinamică (al cărei obiect îl constituie dinamica lichidelor, fluide caracterizate de valori reduse ale coeficienților de temperatură pentru dilatarea cubică izobară și pentru compresibilitatea izotermă). Deoarece fenomenele fizice și rezultatele cantitative nu diferă esențial în gaze sau lichide, termenii *hidrodinamică*, *proces hidrodinamic* nu privesc numai apa sau lichidele, ci constituie substituenți pentru termenul de d. f. De altfel, rezultatele d. f. incompresibile rămîn valabile, în limita unor erori acceptabile, și pentru curgerea gazelor. Aceste erori nu depășesc 1%, pentru viteze ale aerului inferioare lui 50 m/s și diferențe de nivel sub 100 m, și rămîn sub 10%, pentru viteze de pînă la 15 m/s și diferențe de nivel sub 1000 m, domenii care acoperă majoritatea aplicațiilor din tehnologia chimică. Fluidul ideal sau perfect și, corespunzător, curgerea ideală constituie abstracții fizice. Fluidul ideal este un mediu omogen, continuu, care nu prezintă rezistență la deformări efectuate cu viteză finită. Densitatea sa este constantă, iar viscozitatea nulă (*v. Viscozitate*). Nu există schimb termic conductiv, convectiv sau radiant între diferite regiuni ale fluidului, sau între fluid și pereții recipientului. Un fluid perfect curge, așadar, adiabatic. Fluidul real, de viscozitate nenulă, poate prezenta și variații de densitate (compresibilitate), dar el continuă să fie un concept abstract, neținîndu-se seama de structura sa moleculară, discretă. Prin contrast cu aceste modele fizice, fluidul real nu este omogen decît la scară microscopică. Pentru considerații la scară moleculară se va recurge la structura reală, particulară a fluidului (atomi, molecule).

Regimurile de curgere au fost puse în evidență pentru intia oară de O. Reynolds, într-o experiență rămasă celebră (1883). La viteze mici, un filament de lichid colorat injectat în masa unui fluid incolor aflat în curgere într-o conductă rectilinie, cu secțiune circulară, curge neperтурbat, paralel cu axul conductei (fig. 1, a). Cu excepția unei ușoare difuziuni într-o zonă limitată filamentul colorat, cele două fluide nu se amestecă. Particulele de fluid se deplasează în direcția gene-

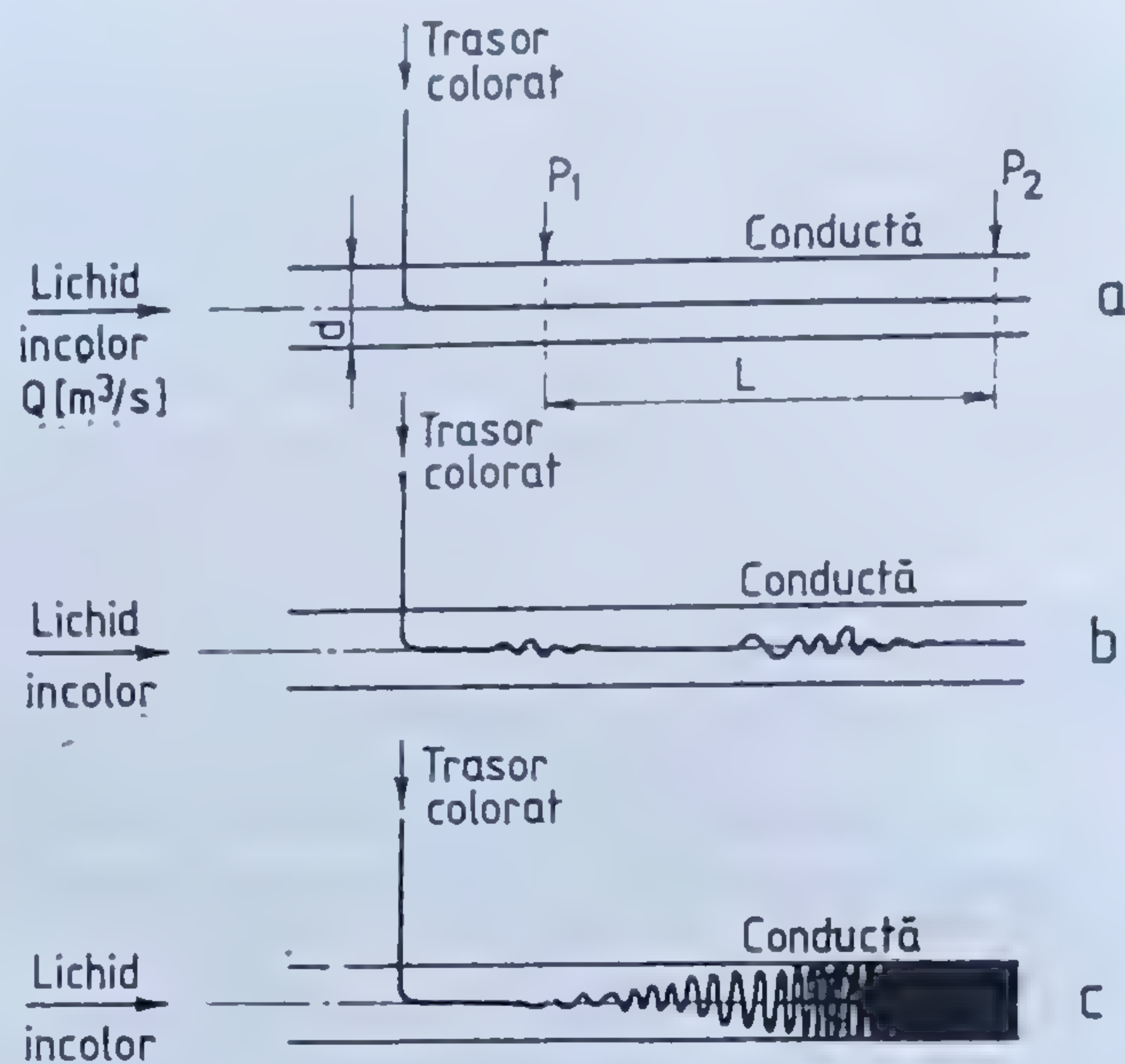


Fig. 1. Regimuri de curgere:

a — regim laminar; b, c — apariția și dezvoltarea regimului turbulent.

rală de curgere, viteza lor nu prezintă componente transversale. Fluidul curge în straturi suprapuse, care își păstrează individualitatea; regimul de curgere este laminar. Profilul de viteze în secțiunea conductei, dedus teoretic și confirmat experimental este dat de:

$$v = v_M \left[1 - \left(\frac{2r}{d} \right)^2 \right]$$

Viteza medie este jumătate din viteza maximă (fig. 2, $Re = 10^3$). Experiențe efectuate cu fluide diferite, în conducte de forme și dimensiuni diverse au arătat că regimul este la-

minar atîta timp cît criteriul Reynolds:

$$Re = \frac{vL\rho}{\eta}$$

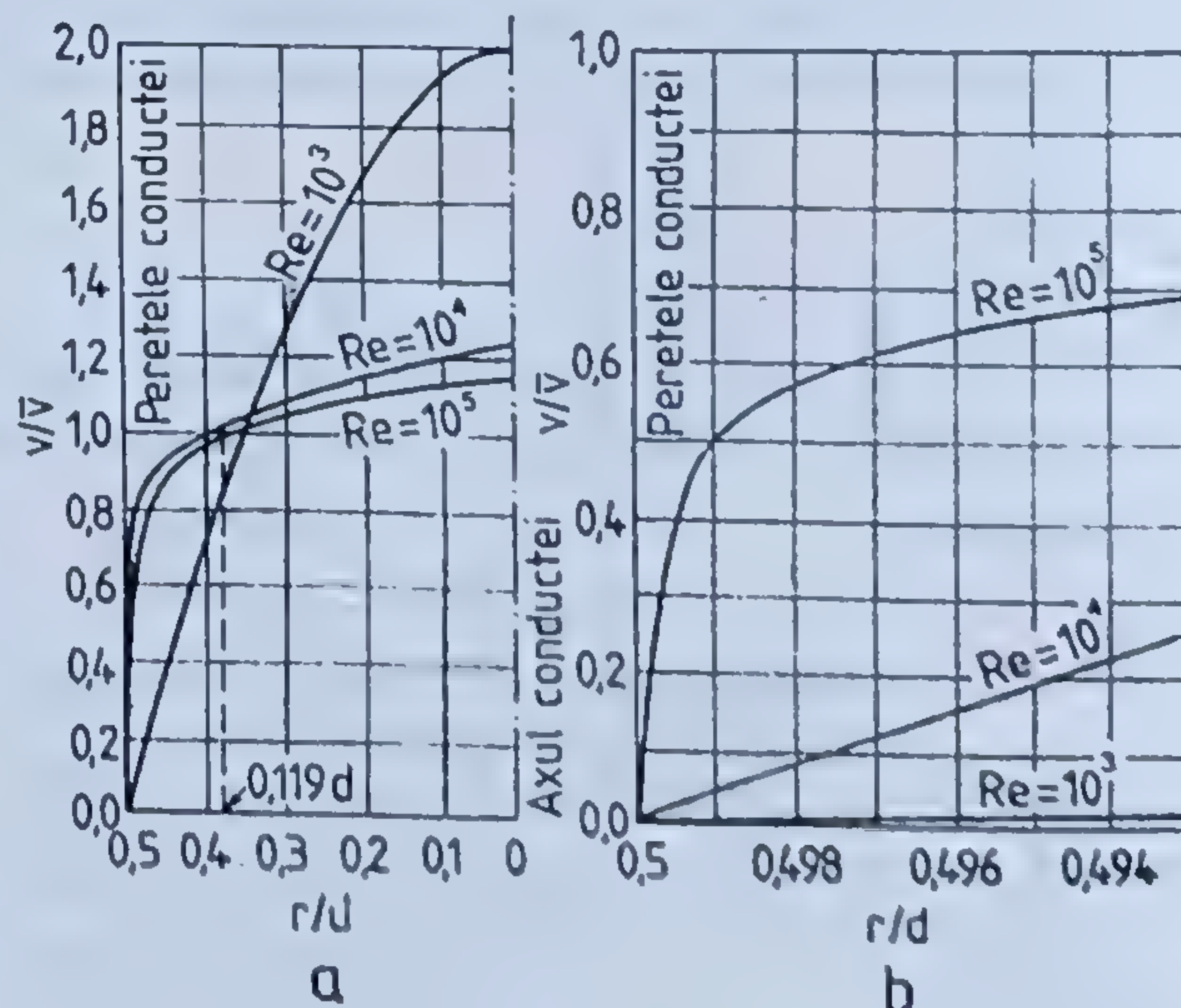


Fig. 2. Profile de viteze în secțiunea unei conducte: a — profile pe întreaga rază a conductei; b — profile în vecinătatea peretelui.

are valori mici (sub 2000). Criteriul Reynolds reprezintă raportul dintre energia cinetică și energia de frecare. L este o dimensiune caracteristică pentru curgere. În cazul conductelor circulare, L este diametrul conductei. Pentru alte secțiuni, se definește un diametru hidraulic echivalent, d_h :

$$d_h = \frac{4A}{P_u}$$

În care: A este aria secțiunii de curgere, iar P_u — perimetrul udat de fluid. Există o valoare critică a numărului Reynolds, situată de diferiți autori pentru conducte rectilinii cu secțiune circulară între 2000 și 2320, dincolo de care structura laminară a curgerii este distrusă (fig. 1, b, c); cele două fluide se amestecă, traseul urmat de filamentul colorat devine dezordonat. Tranziția de la curgerea laminară la noul regim de curgere (numit la început de Reynolds „curgere sinuoasă”, iar astăzi curgere turbulentă) nu este bruscă. În jurul valorii $Re = 1225$, Prengle și Rothfus (1955) au observat chiar o mișcare sinuoasă stabilă a fluidului, distinctă de deplasarea laminară și de curgerea turbulentă. Cu precauții speciale (intrarea fluidului în conductă asigurată de un profil convergent, eliminarea surselor de perturbații, absența asperităților pe pereții conductei) regimul laminar poate fi menținut până la valori ale criteriului Re , teoretic infinite, practic atingându-se valori $Re = 50\,000$. Păstrarea sau modificarea curgerii laminare depinde de stabilitatea curgerii, în condițiile amplificării perturbațiilor induse la intrarea în conductă, de rugozitatea pereților, de vibrații etc. Curgerea este laminară și stabilă atâta timp cât perturbațiile cîștigă mai puțină energie decît pierd prin disipare viscoasă, termen care definește „rata” cu care energia mecanică a fluidului scade din cauza frecărilor din interiorul fluidului. În curgerea laminară se constată o puternică variație a coeficientului de frecare λ , care, pentru conducte rectilinii cu secțiune circulară are expresia:

$$\lambda = \frac{\pi^2 d^5 \Delta p}{32 \rho Q^2 L},$$

pe măsura creșterii numărului Re (fig. 4). În aceste condiții, rugozitatea conductei, înțeleasă ca raportul dintre dimensiunile asperităților pereților conductei și diametrul acesteia (e/d), nu influențează, practic, valorile coeficientului de frecare, în timp ce viscozitatea fluidului are, prin intermediul criteriului Reynolds, un rol determinant. Fenomenul este explicat prin faptul că, în vecinătatea peretelui rugos, curgerea este dominată de viscozitate, prezența peretelui suprimînd perturbațiile turbulente. Asperitățile peretelui sînt „imersate” într-un substrat viscos, a cărui grosime scade cu creșterea numărului Re . La valori foarte mari ale acestui criteriu, coeficientul de frecare hidrodinamic, λ , este influențat, practic, numai de rugozitatea peretelui și nu mai depinde de Re (deci de viscozitatea fluidului, fig. 4). Rugozitatea suprafeței induce, așadar, pierderi suplimentare de presiune. În tabelul 1 sînt redate dimensiunile obișnuite ale asperităților pereților conductelor confecționate din diferite materiale, iar în tabelul 2, cîteva relații pentru calculul coeficientului de frecare hidrodinamic. Existența unui substrat viscos în imediata vecinătate a peretelui, a domeniului curgerii turbulente, situat la distanță de perete, și a unei zone de tranziție au fost confirmate experimental și sînt printre elementele de bază ale teoriei stratului limită. În regim turbulent, vitezele de deplasare a elementelor de fluid variază de la un punct la altul în spațiu și de la un moment la altul în timp (eventualele simetrii ale geometriei sistemului se pierd; curgerea devine tridimensională). Aflarea unei viteze și a unui debit mediu de curgere presupune o dublă mediere, pe o perioadă suficient de mare de timp și pe secțiunea transversală a conductei (fig. 3). Cu excepția curgerilor în vîld avansat sau în

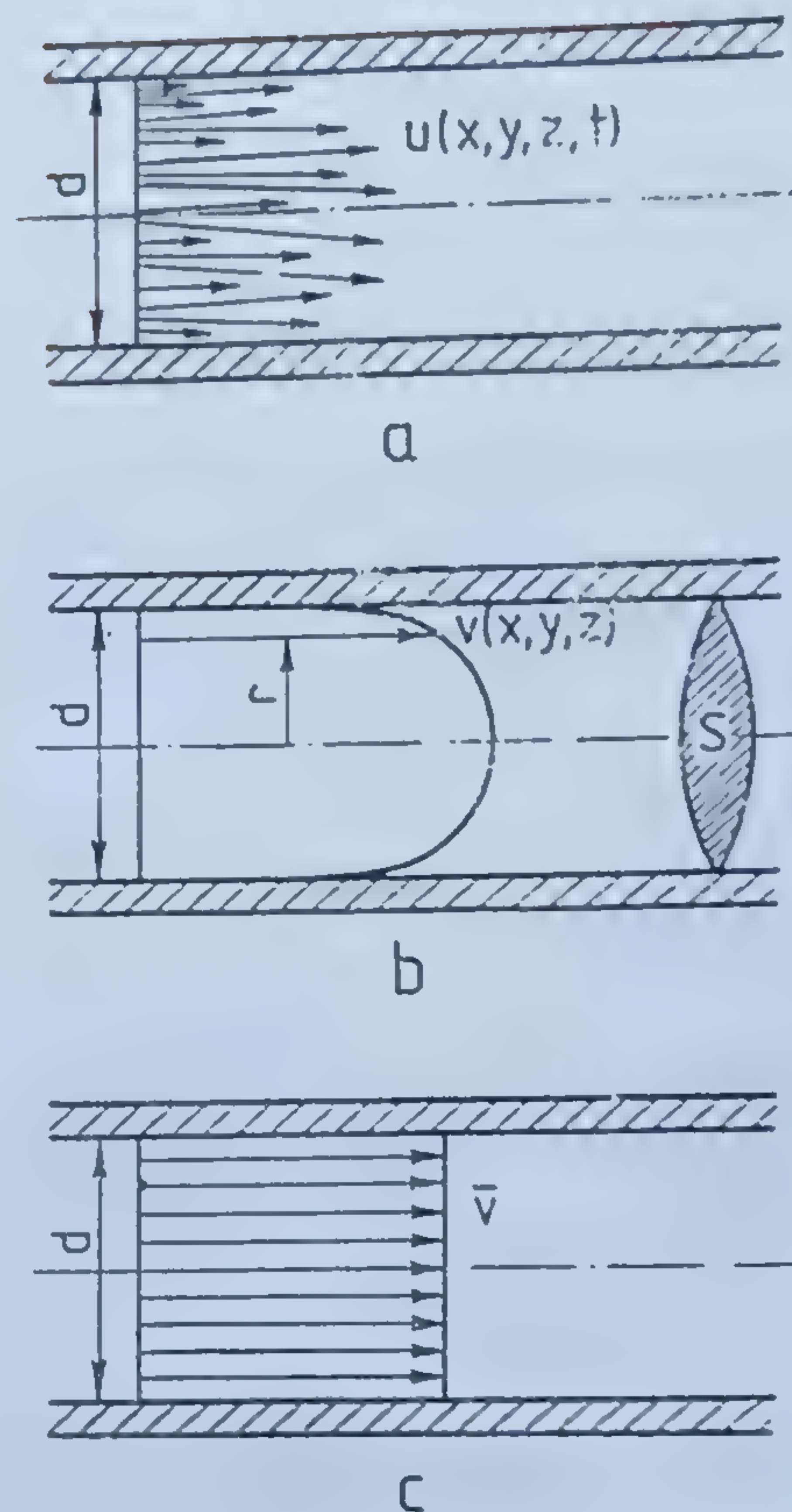


Fig. 3. Viteze instantanee (a), mediate în timp (b) și pe aria secțiunii (c) unei conducte.

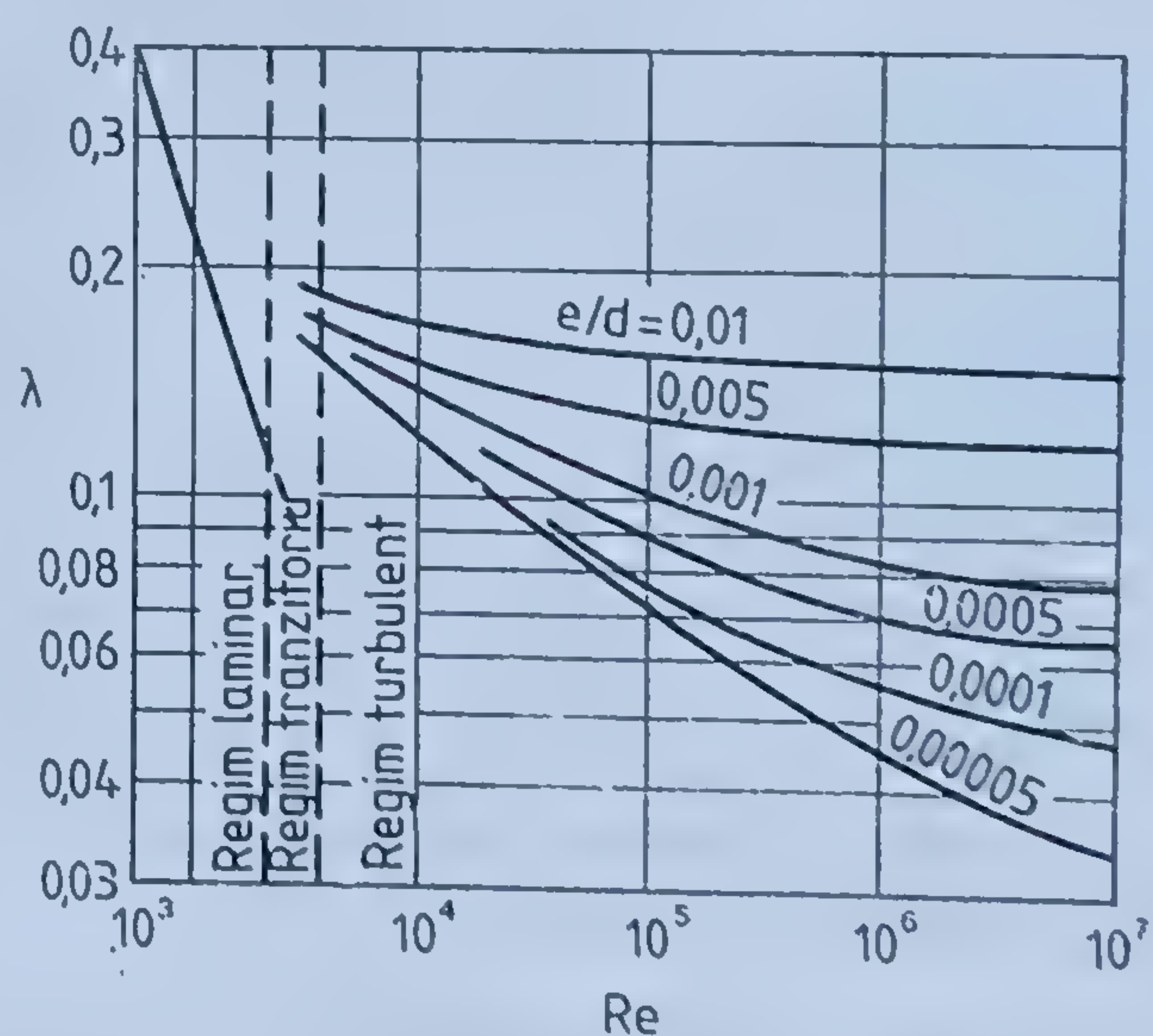


Fig. 4. Variația coeficientului de frecare hidrodinamic cu Re .

spații de dimensiuni comparabile cu drumul liber mijlociu al moleculelor, scara de timp a modificărilor vitezelor instantanee ale elementelor de fluid este, la rîndul ei, mult mai mare — și deci nu este influențată — de scara de timp la care au loc fluctuațiile vitezelor moleculelor de fluid. Notînd cu $u(x, y, z, t)$, valoarea locală instantanee a vitezei unei particule de fluid, valoarea medie pe durata $(t_0, t_0 + t_m)$ este

viteza medie locală,

$$v(x, y, z) = \frac{1}{t_m} \int_{t_0}^{t_0+t_m} u(x, y, z, t) dt$$

Tabelul 1

Dimensiunile asperităților pereților conductelor

Materialul conductei	Dimensiunea asperităților, e , mm
Cupru, plumb, alamă	0,01–0,05
Oțel necorodat	0,06–0,1
Oțel puțin corodat (conducte în exploatare)	0,1–0,2
Oțel puternic corodat	peste 0,5
Fonte	0,3
Fonte cu depuneri	peste 0,85
Fontă asfaltată	0,12
Tablă galvanizată	0,15
Beton, ciment	0,3–3

Tabelul 2

Ecuații pentru estimarea coeficientului de frecare hidrodinamic

Ecuația	Domeniu de utilizare
$\lambda = 64/Re$ Formula lui Koo $\lambda = 0,0056 + 0,5 Re^{-0,32}$ Formula lui Blasius $\lambda = 0,3164 Re^{-0,25}$ Formula Kármán-Prandtl-Nicuradze $\lambda = 2[\lg(Re/\lambda) - 0,8]^{-2}$ Formula lui Nicuradze $\lambda = 0,0032 + 0,221 Re^{-0,237}$ Formula Fromm și Hopf $\lambda = 0,01 (k/d)^{0,314}$	Regim laminar Conducte cu pereți netezi $3000 < Re < 300\,000$ Conducte cu pereți netezi $3000 < Re < 100\,000$
	Conducte cu asperități; d este diametrul conductei; k are valori cuprinse între 1,5 și 10, depinzând de materialul conductei

Cu ajutorul valorii locale medii se construiește profilul de viteze în secțiunea conductei (fig. 3, b). Viteza medie în secțiune se obține din relația:

$$\bar{v} = \frac{1}{S} \int_S v(x, y, z) dy dz$$

cu $S = \pi d^2/4$, aria secțiunii conductei. Considerând simetria axială a curgerii și trecând în coordonate cilindrice, expresia vitezei locale este:

$$v = 1,10 \bar{v} [1 - (2r/d)^2]^{1/2}$$

viteza medie, $\bar{v}$, reprezentând cea 4/5 din viteza maximă (fig. 2, profilele pentru $Re = 10^4$ și $Re = 10^6$). Din fig. 2, a re-

zultă că profilele de viteză pentru curgerea turbulentă se intersectează într-un punct situat la distanța $0,119d$ de peretele conductei, indiferent de valoarea criteriului Re . Viteza medie poate fi așadar dedusă experimental măsurând viteza fluidului în acest punct. Fig. 2, b ilustrează faptul că viteza fluidului scade la zero, la peretele conductei, și că această scădere este cu atât mai accentuată cu cât Re este mai mare. Curgerea peste corpuri solide rotunde prezintă noi particularități față de curgerea prin conducte. Se definește și în acest caz un coeficient de rezistență, similar coeficientului λ . Pentru un cilindru circular infinit de lung, orientat cu axul paralel cu planul orizontal și perpendicular pe direcția de curgere, acest coeficient este:

$$c_R = \frac{R'}{\rho v_{\infty}^2 r}$$

unde R' este rezistența raportată la unitatea de lungime a cilindrului. Semnificația celorlalți factori rezultă din fig. 5.

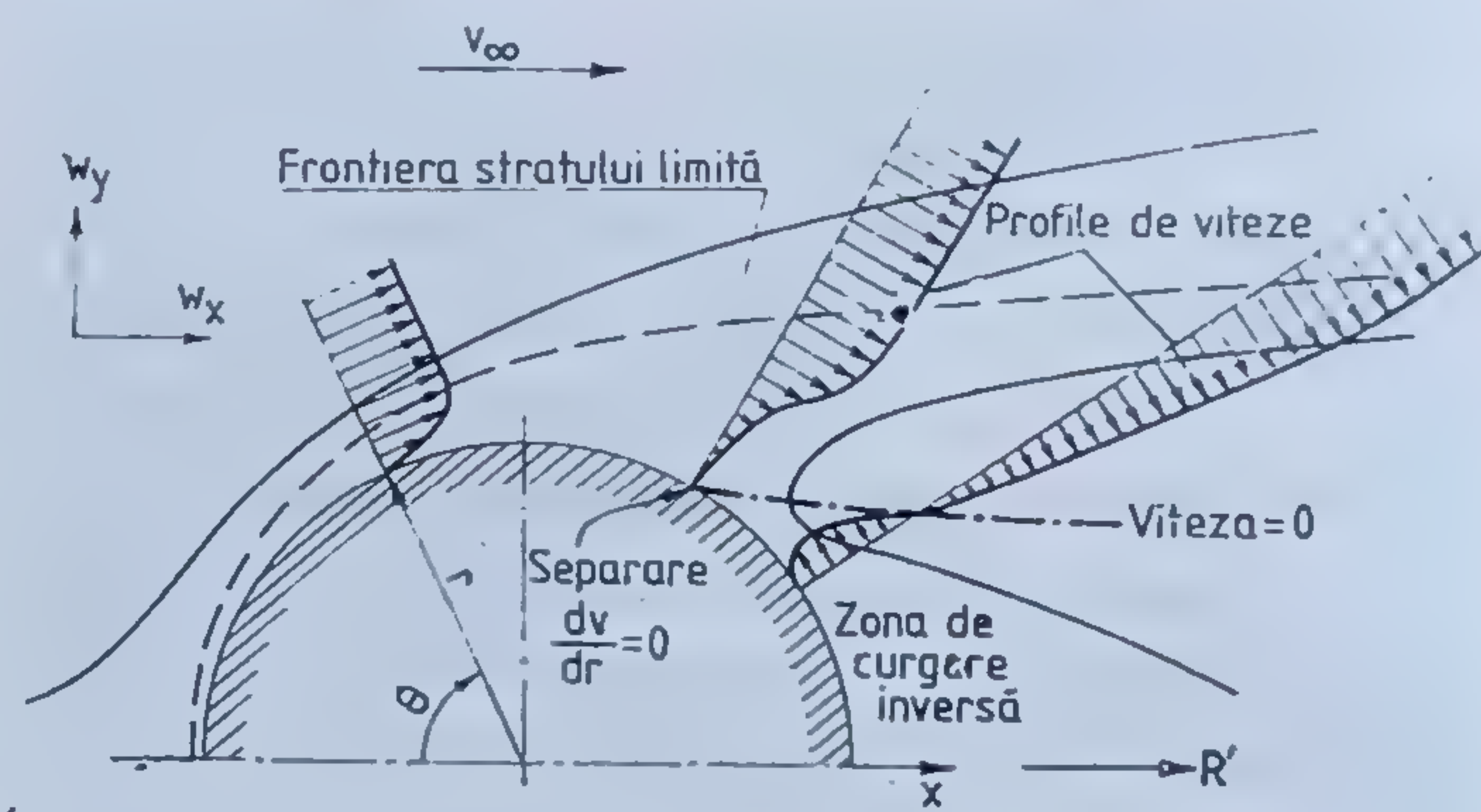
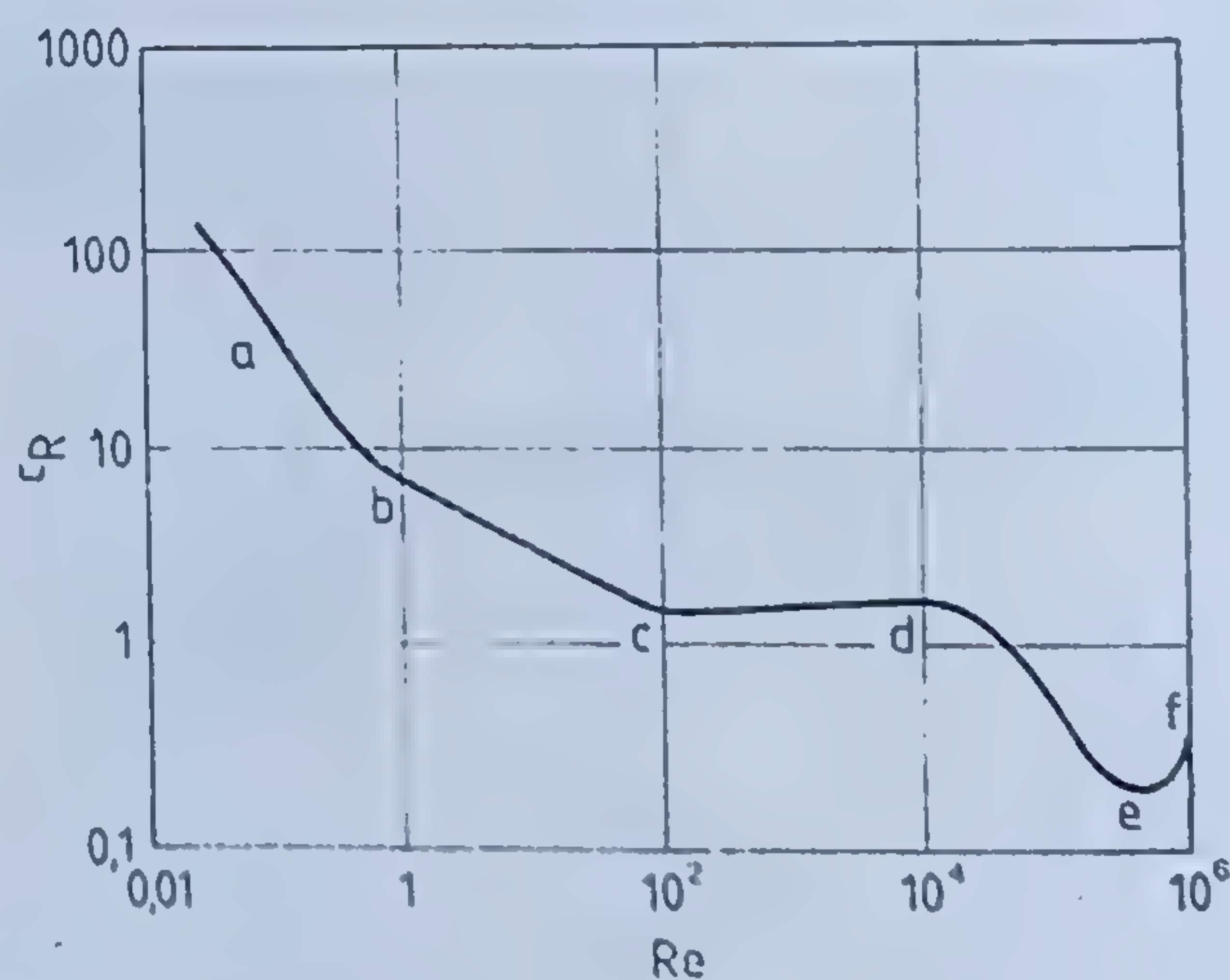


Fig. 5. Structura curgerii în jurul unui cilindru.

Criteriul Re este raportat în acest caz la raza cilindrului și la viteza fluidului la distanță mare de suprafața solidă:

$$Re = \frac{2v_{\infty} r \rho}{\eta}$$

Fig. 6. Variația coeficientului c_R cu Re , la curgerea în jurul unui cilindru.

Variația lui c_R cu Re este redată în fig. 6. Se constată că, la valori $Re < 1$ are loc o scădere importantă a coeficientului c_R . Este o situație similară curgerii laminare în conducte, cu

deosebirea că nu există simetrie decât față de axul curgerii (fig. 7, a). La valori $Re \approx 50$ (fig. 7, b) apar perechi de vârtejuri

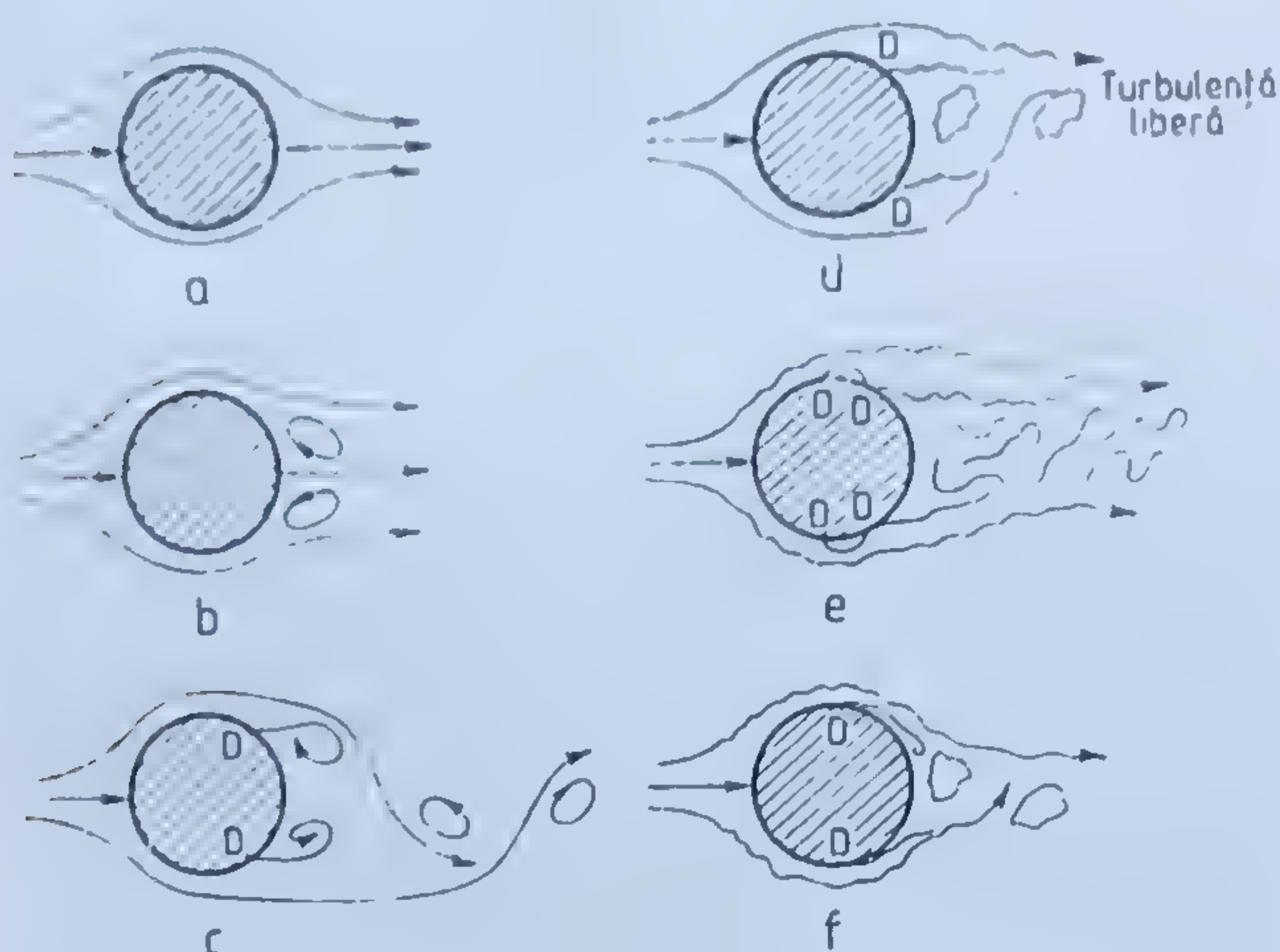


Fig. 7. Spectre de curgere în jurul unui cilindru.

juri atașate suprafeței cilindrului și o diră (o zonă de curgere frînătă), în aval de cilindru. Dira oscilează ușor pe direcția de curgere. În domeniul $Re \approx 250$ (fig. 7, c) vârtejurile se detașează de suprafața solidă (originea lor se află în punctele D de pe această suprafață) și formează două șiruri dispuse alternat față de axul orizontal (diră de vârtejuri, denumită și aleea von Kármán). La $Re \approx 10^4$ (fig. 7, d), cele două puncte de desprindere sînt originea unor șiruri de vârtejuri concentrate, care generează turbulența liberă, deosebită de turbulența de perete, localizată în apropierea suprafeței și condiționată direct de aceasta. Vorticitatea (rotația unui element de fluid) apare acum nu numai datorită prezenței cilindrului, ci și spontan, la distanță mare de acesta. Se formează vârtejuri concentrate instabile, care se dizolvă într-o serie de mișcări turbulente dezordonate, de dimensiuni și la scări de timp din ce în ce mai mici. Curgerea devine tridimensională, diferind fundamental de spectrele de curgere prezentate în fig. 7, a, b, c, cu structură bidimensională. Aderența fluidului la suprafața solidă (viteza nulă pe această suprafață) conduce la apariția unei regiuni în care curgerea este dominată de viscozitate, regiune de dimensiuni relativ mici în raport cu raza cilindrului (strat limită). Curgerea fluidului este puternic frînătă în stratul limită; fluidul nu mai poate luneca pe suprafață, împotriva presiunii care crește. Apare separarea (v. fig. 5) și inversarea curgerii, într-o zonă de recirculare din spatele cilindrului, zonă care crește în dimensiuni odată cu Re . La valori $Re \approx 10^5$ (fig. 7, e), stratul limită desprins pentru moment, se reatașează delimitînd o mică bulă de desprindere laminară; el se redesprinde apoi ca strat limită turbulent. Dira se îngustează și punctul de desprindere se mută spre aval. Turbulența furnizează energie suplimentară stratului limită, ceea ce rezultă într-o scădere marcată a lui c_R (fig. 6, punctul e). Punctul de minim corespunde unui Re critic. La creșterea în continuare a lui Re , coeficientul c_R crește din nou, căci hula de desprindere este eliminată și stratul limită turbulent se extinde spre amonte, pe suprafața cilindrului. Cunoașterea calitativă și cantitativă a acestor fenomene prezintă o mare importanță în înțelegerea fenomenelor superficiale de transfer termic, de masă și reacție chimică, precum și în calculul de rezistență al cablurilor, rețelelor de conducte, al arborilor amestecătoarelor, al țițelor instrumentelor de măsură instalate pe traseele urmate de fluide, al coloanelor și coșurilor expuse acțiunii vîntului etc. Frecvența f , dominantă, a vârtejurilor emise de un cilindru și variația sa cu criteriul Re este ilustrată în fig. 8, în care St desemnează criteriul lui Strouhal:

$$St = 2rf/v_\infty$$

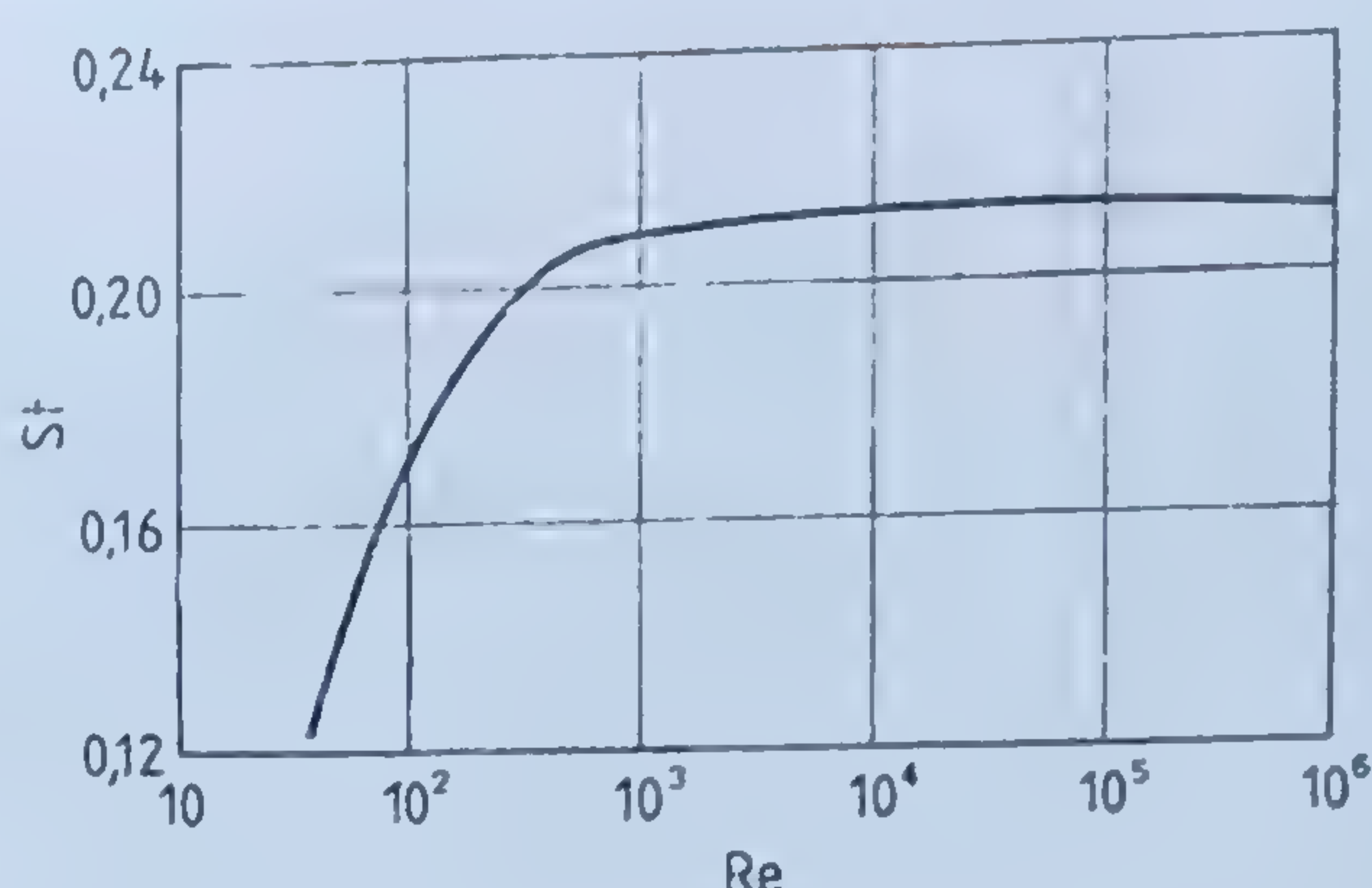


Fig. 8. Variația criteriului lui Strouhal cu Re .

Turbulența poate fi, așadar, definită ca un ansamblu complex și aleator de fenomene, care au loc la scări diferite de spațiu și timp. Mișcarea fluidului este tridimensională. Conform modelului fizic elaborat de G. I. Taylor, transferul energiei în regim turbulent constă dintr-o tranziție în cascadă a energiei de la scările mari de mișcare (detectabile vizual; scări care extrag energie) la cele mici (la nivelul viscozității moleculare, la care are loc disiparea energiei). După formularea lui E. G. Richardson, „vârtejurile mari întrețin pe cele mici cu viteza lor; cele mici au la rîndul lor altele mai mici și tot astfel pînă la viscozitate”. Turbulența este însoțită, pe de o parte, de o deosebită intensificare a proceselor de transfer termic și de masă, pe de altă parte de pierderi suplimentare de presiune. Înțelegerea modului în care apare, se dezvoltă și poate fi controlată turbulența îngăduie ingineriei chimice să o provoace (în schimbătoare de căldură, în coloane de transfer de masă) sau să o reducă (în rețele de conducte pentru transportul fluidelor, în armături etc.).

Descrierea matematică a curgerii se face aplicînd principiile de conservare a masei, energiei, echilibrul forțelor și legile mecanicii. Sistemul este matematic complet determinat dacă se cunosc valorile vitezei și două din mărimile termodinamice (de exemplu, presiunea și densitatea) în fiecare punct din spațiul ocupat de fluid și în funcție de timp. Este, de asemenea, necesar să fie precizate condițiile inițiale (în momentul ales ca referință pentru variabila timp) și la limită (verificate pe frontiera spațiului ocupat de fluid). Pentru condițiile la limită se folosesc, de obicei, ipotezele de continuitate a curgerii sau deformării pe frontieră. Discontinuitățile în valorile vitezei de curgere, la limita domeniului ocupat de fluid sînt excluse fizic. Ecuațiile de continuitate, aplicabile în orice secțiune a traseului urmat de fluid, sînt rezultatul unui bilanț global de materiale. Ecuația debitelor exprimă faptul că G_m , masa care străbate orice secțiune ($A_1, A_2, \dots$) a unei conducte, de exemplu, este aceeași:

$$G_m = \rho_1 w_1 A_1 = \rho_2 w_2 A_2 = \dots = \text{const}$$

Debitele pot fi masice, molare, volumetrice. Ele rezultă unele din altele dacă se cunosc masele moleculare și densitățile fluidelor în curgere. În general, numai debitele masice se conservă. Pentru fluide incompresibile (densitate constantă) se conservă și debitele volumetrice, iar dacă în sistem nu au loc transformări chimice cu variația numărului de moli, se conservă și debitele molare. Dacă fluidul curge prin rețele de conducte ramificate, în fiecare punct de ramificație suma debitelor masice intrate egalează suma debitelor masice care părăsesc punctul respectiv. Pentru un volum infinit mic de fluid omogen, raportat la un sistem cartezian de coordonate, viteza cu care se acumulează masa de fluid este dată de ecu-

ecuația diferențială de continuitate:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho w_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho w_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho w_z}{\partial z} = 0$$

scrisă pentru regim nestaționar. În stabilirea acestei relații s-au neglijat efectele relativiste; densitatea fluidului este variabilă pe cele trei direcții ale axelor de coordonate. Produsul dintre densitate și viteză este *momentul* sau *cantitatea de mișcare* pentru o unitate de volum de fluid. Ecuația de continuitate pentru regim staționar (constanța în timp a caracteristicilor curgerii, în fiecare punct din spațiu) și în absența variației densității devine, în notație vectorială:

$$\operatorname{div} \vec{w} = 0$$

și exprimă faptul că, în aceste condiții, momentul nu poate varia în același sens, pe cele trei axe (ecuația de „nerupere” a fluidului).

Ecuațiile de curgere sau de mișcare ale fluidului au ca punct de plecare legea a doua a dinamicii newtoniene care stabilește proporționalitatea dintre forța care acționează asupra unui corp și viteza de variație a momentului corpului respectiv. Fluidul studiat poate fi raportat la un sistem de referință fix (Euler) sau care se deplasează cu fluidul (Lagrange), sistem care poate ține seama de simetriile fenomenului fizic (v. *Coordonate*). Asupra unui element de fluid de volum infinitesimal $dx dy dz$ (fig. 9) acționează forțe inerțiale (de natură gravitațională, magnetică, electrostatică, centrifugă, în general forțe care se transmit la distanță și depind de densitatea volumului elementar considerat) și forțe care iau naștere pe suprafețele și muchiile elementului de fluid, forțe intermoleculare care se însumează în mărimi macroscopice, cum ar fi presiunea, forțele date de viscozitate etc. Aceste forțe sînt componentele unui tensor de ordinul doi. Dacă fluidul are o suprafață de contact cu un solid sau cu un alt fluid, pe această

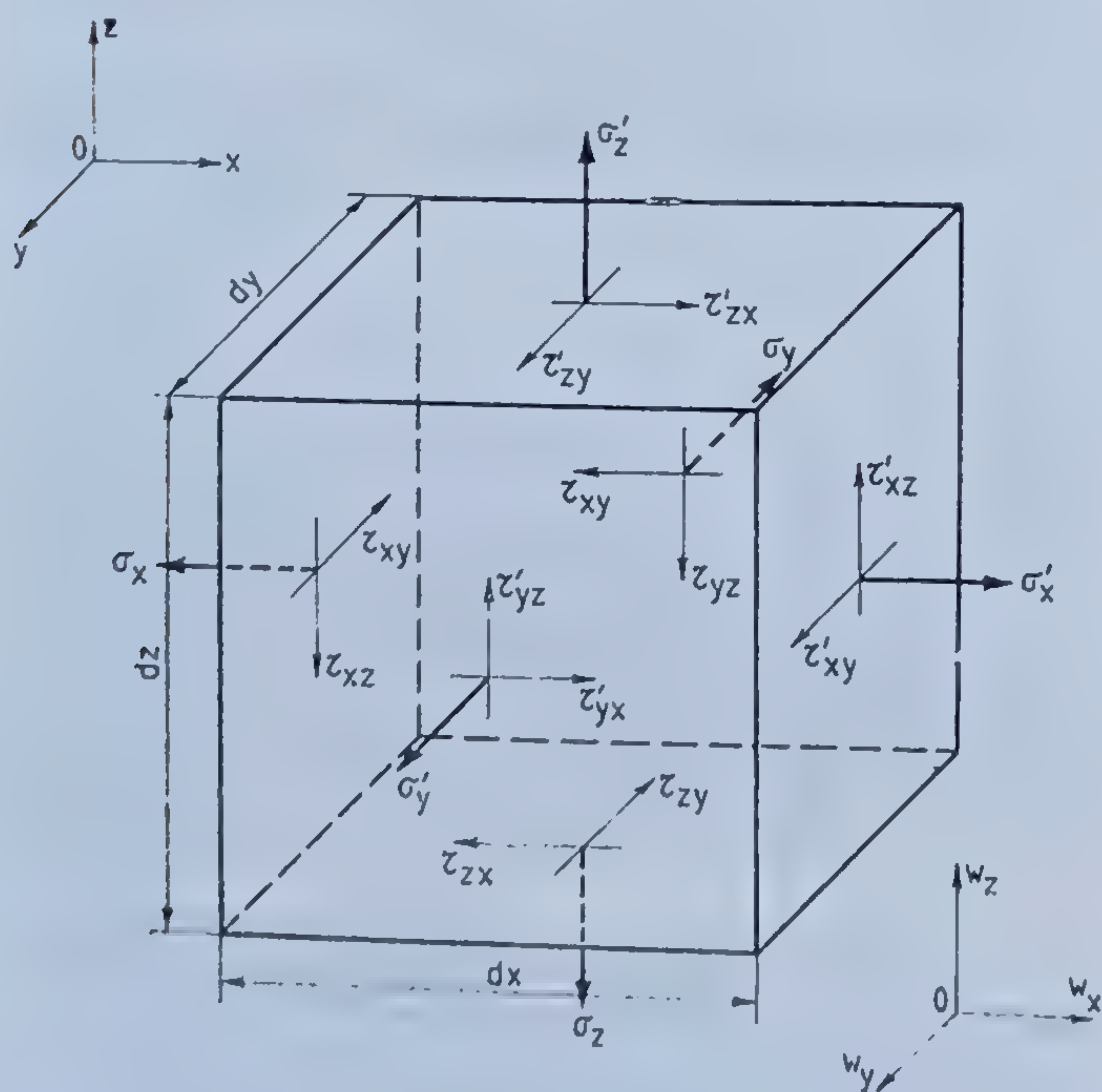


Fig. 9. Element infinitesimal de fluid și eforturile care acționează asupra sa.

suprafață apar și forțe de tensiune superficială. În fig. 9, σ este efortul normal, iar τ , efortul tangențial pe o față. Variația eforturilor pe două fețe opuse, perpendiculare ambele pe axa

Ox este dată de relațiile:

$$\sigma'_x = \sigma_x + \left(\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} \right) dx$$

$$\tau'_{xy} = \tau_{xy} + \left(\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} \right) dx$$

și analog pentru celelalte axe. Variația efortului tangențial servește unei explicații intuitive a transferului de moment, pe direcția normală la suprafața pe care se manifestă acest efort. Punctul de vedere molecular-cinetic privitor la transferul de moment este ilustrat în fig. 10, a. Între stratul de molecule de la cota y (considerat în repaos) și cel de la cota $y + dy$ (în deplasare cu viteza medie $\bar{v}$) există un permanent schimb de molecule. Moleculele care trec din stratul superior în cel inferior aduc cu ele un excedent de moment, în raport cu moleculele care circulă în sens contrar. Rezultă o accelerare a stratului inferior și o frinare a stratului superior. Numărul de molecule din cele două straturi rămâne în permanență același (transportul de masă de gaz în direcția y). Distribuția numărului de molecule N în funcție de viteza w_x este maxwelliană și are aceeași formă în ambele straturi cu deosebire că axul central al distribuției din stratul superior este deplasat cu valoarea vitezei medii (media distribuției din stratul inferior este zero) (fig. 10, b).

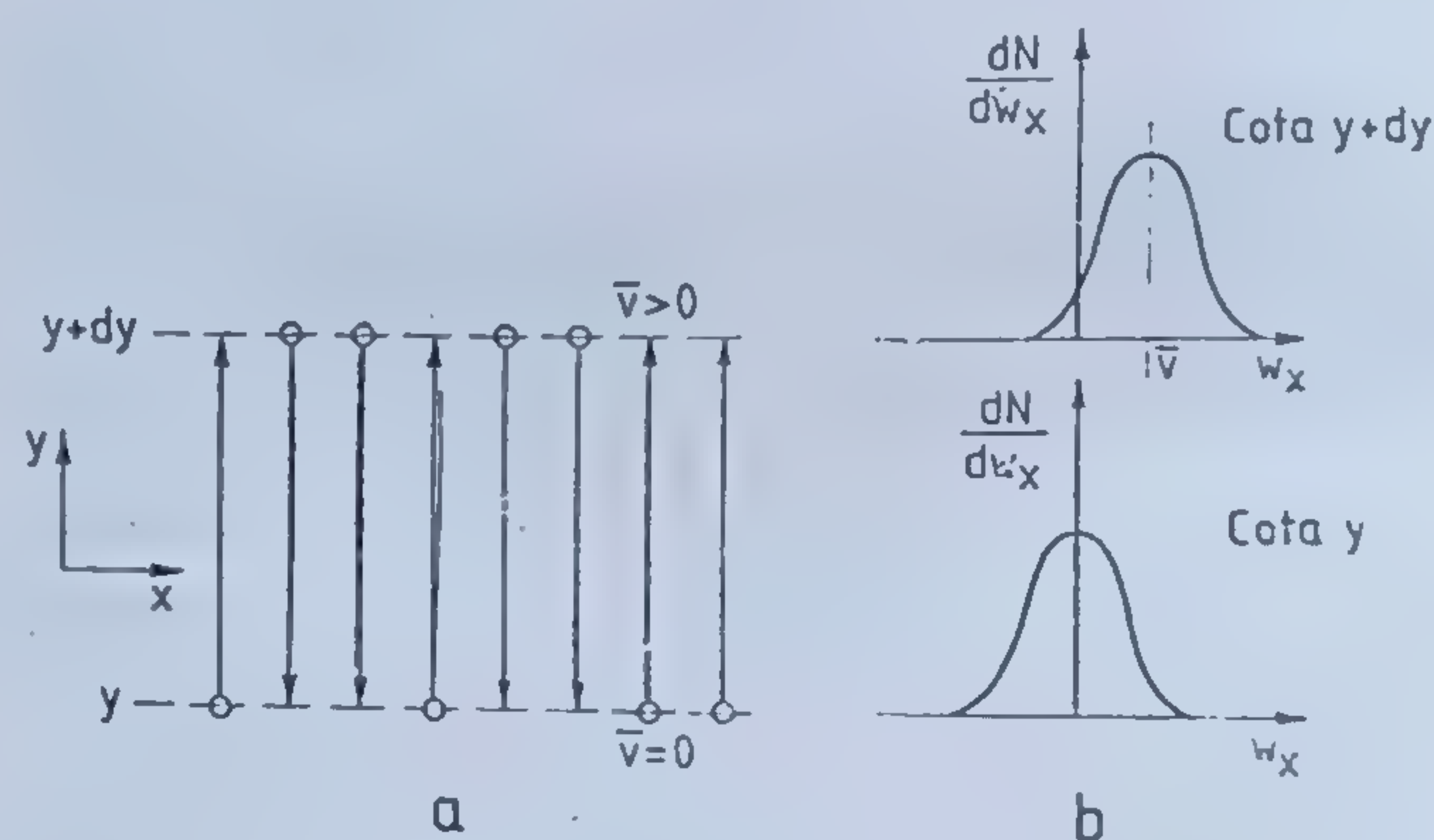


Fig. 10. Transfer de moment.

Echilibrul forțelor ce acționează asupra elementului de fluid este redat de ecuațiile:

$$\begin{cases} \rho \frac{Dw_x}{Dt} = X + \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \\ \rho \frac{Dw_y}{Dt} = Y + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} \\ \rho \frac{Dw_z}{Dt} = Z + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} \end{cases}$$

În care, în membrul stîng, densitatea înmulțește componentele unei accelerații; X, Y, Z sînt componentele forței inerțiale rezultante, raportate la unitatea de volum. Operatorul D/Dt se numește derivata totală, substanțială sau materială, și are componentele:

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + w_x \frac{\partial}{\partial x} + w_y \frac{\partial}{\partial y} + w_z \frac{\partial}{\partial z}$$

Mărimile α și τ se corelează cu variația momentului, coeficientul de proporționalitate incluzând viscozitatea fluidului (v. *Viscozitate*). Astfel, tensiunea tangențială este, conform legii lui Newton:

$$\tau = \eta \frac{dw}{dx} = \frac{\eta}{\rho} \frac{d(\rho w)}{dx}$$

Semnul negativ arată că transferul se face în sensul scăderii momentului, deci de la regiuni ale fluidului cu viteze mari la regiuni cu viteze mai mici. Relația liniară dintre efortul tangențial și variația momentului nu este constatată decât la o anumită clasă de fluide, numite *fluide newtoniene*. Pentru explicarea caracteristicilor reologice ale altor medii au fost propuse alte relații între tensiunea tangențială și viteza de deformare, relații în care poate apărea și factorul timp (fluide newtoniene, cu caracteristici reologice dependente sau independente de timp, fluide viscoelastice etc., v. *Reologie*). Pentru un fluid newtonian, în curgere izotermă și folosind constanța densității și viscozității (ipoteze verificate în multe cazuri de interes practic), ecuația de mișcare este, pentru direcția Ox :

$$\rho \left(\frac{\partial w_x}{\partial t} + w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} \right) = X - \frac{\partial p}{\partial x} + \eta \left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{3} \eta \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right)$$

Pentru direcțiile Oy și Oz se obțin relații similare. Aceste ecuații au fost dezvoltate mai întâi de N. Navier (1827), pornind de la argumente moleculare, apoi de S.P. Poisson (1831), B. de Saint-Venant și G.G. Stokes și sînt cunoscute ca *ecuații diferențiale Navier-Stokes*. Pentru un fluid ideal (densitate constantă și viscozitate nulă), care curge izoterm în câmp gravitațional ($X = Y = 0$; $Z = \rho g$), ecuațiile anterioare devin, pentru cele trei axe:

$$\begin{cases} \rho \frac{dw_x}{dt} = -\frac{\partial p}{\partial x} \\ \rho \frac{dw_y}{dt} = -\frac{\partial p}{\partial y} \\ \rho \frac{dw_z}{dt} = \rho g - \frac{\partial p}{\partial z} \end{cases}$$

Deducerea acestor ecuații a precedat, istoric, ecuațiile lui Navier-Stokes; ele au fost stabilite de L. Euler în 1775. În notație vectorială, ecuațiile Navier-Stokes au forma:

$$\rho \vec{w} \cdot \text{grad} \vec{w} + \rho \frac{\partial \vec{w}}{\partial t} = \rho \vec{r} - \text{grad} P + \eta \Delta \vec{w} + \frac{1}{3} \eta \text{grad} \text{div} \vec{w}$$

(Pentru aducerea acestor ecuații în coordonate cilindrice sau sferice, v. *Coordonate*). Ecuațiile diferențiale ale lui Navier-Stokes, ecuația de continuitate, ecuația de stare $p = p(\rho)$, dependența $\eta = \eta(\rho)$ împreună cu condițiile inițiale ($t = 0$) și la limită descriu complet curgerea izotermă a unui fluid newtonian. Faptul că eforturile normale menționate anterior depind de viscozitate nu este atât de evident și nici ușor de înțeles. Aceste eforturi pot fi, și sînt, efectiv neglijate la viscozități mici (cazul majorității gazelor și lichidelor). În curgerile polimerilor însă, aceste eforturi pot deveni comparabile și chiar mai importante decât eforturile tangențiale. Cazul limită al curgerii ideale, descris de ecuațiile lui Euler, nu este practic observat. Starea este în domeniul de temperaturi sub 2K și

aproape cel mai mult de acest concept. Din fig. 2 rezultă totuși că la valori foarte ridicate (turbulență intensă), profilul de viteze este practic plan în secțiunea conductei și că, deci, fluidul mișcă fără frecare de-a lungul peretelui. Deși zona limitrofă peretelui (stratul limită) apare determinantă în procese de transfer de masă și termice, modelul curgerii fără frecare reprezintă o bună aproximare a fenomenului real, de exemplu în cazul duzelor. Fluidul parcurge cu viteză mare un traseu scurt, astfel încît frecarea cu pereții solid este nesemnificativă. Profilul plan de viteze și neglijarea stratului limită conduc nemijlocit la modelul de circulație cu deplasare totală (curgere piston, v. *Distribuția duratelor de staționare*). Ecuațiile de mișcare pot fi punctul de plecare pentru obținerea ecuațiilor care descriu bilanțul energetic al curgerii și transformările care au loc în fluid, între o formă de energie și alta. Pentru curgeri fără frecare, în regim staționar, în câmp gravitațional, rotațional și un fluid barotropic (a cărui densitate depinde de presiune), cantitatea:

$$C = \int \frac{dP}{\rho} + \frac{v^2}{2g} + \frac{y_c}{g} h$$

este constantă, de-a lungul unei linii de curent (teorema lui Bernoulli). Linia de curent este dreapta sau curba ale cărei tangente geometrice indică direcția vectorului viteză în punctul de tangență, la un anumit moment. Ecuațiile liniilor de curent sînt, în coordonate carteziene:

$$\frac{dx}{w_x} = \frac{dy}{w_y} = \frac{dz}{w_z}$$

Dacă fluidul se află în mișcare staționară, liniile de curent se suprapun peste traiectoriile efectiv urmate de particulele de fluid și rămîn invariante în timp. În regim nestacionar, liniile de curent nu coincid însă cu traiectoriile elementelor de fluid. În timp ce tangentele la o linie de curent dau direcția vitezelor particulelor, în puncte succesive din spațiu, la un anumit moment, tangentele la traiectorii indică direcția vitezei unei particule, în momente succesive.

Pentru utilizările ecuației lui Bernoulli și diferite forme ale sale, v. *Bernoulli, ecuația lui*. Simplificări importante ale ecuațiilor de curgere sînt posibile în continuare, de exemplu pentru cazul curgerii în regim staționar a unui fluid de densitate constantă, viscozitate nulă și considerînd curgerea rotațională. Se demonstrează matematic că, în aceste ipoteze, componentele vitezei derivă dintr-un potențial Φ de viteze:

$$w_x = -\frac{\partial \Phi}{\partial x}; w_y = -\frac{\partial \Phi}{\partial y}; w_z = -\frac{\partial \Phi}{\partial z}$$

cu condiția:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0$$

relație cunoscută ca ecuația lui Laplace, pentru rezolvarea căreia au fost puse la punct un mare număr de metode. Ea descrie cazul curgerii potențiale. În regim turbulent, aplicarea ecuațiilor de continuitate și Navier-Stokes este principial posibilă, căci în deducerea lor nu au fost făcute presupuneri privitoare la regimul de curgere. Totuși, dat fiind că turbulența înseamnă variații mari ale caracteristicilor de curgere concentrate în spații reduse, calculul distribuției vitezelor fluidului în spațiu și în timp ar necesita un timp prohibitiv. Este necesară o abordare diferită a fenomenului. Componentele vitezei și presiunii sînt reprezentate ca mărimi fluctuante în jurul unor valori medii:

$$w_x = \bar{w}_x + w'_x; w_y = \bar{w}_y + w'_y; w_z = \bar{w}_z + w'_z$$

$$w = \bar{w} + w'; p = \bar{p} + p'$$

Fluctuațiile w'_x, w'_y, w'_z, p' sînt variabile aleatoare cu media nulă. Dispersiile lor sînt însă diferite de zero. Mărimea:

$$\sqrt{\overline{(w'_x)^2}/\bar{w}_x}$$

este denumită *intensitatea turbulenței* și poate avea valori de la 0,01 la 0,1 pentru curgerea prin conducte. Fluctuațiile pe direcția de curgere sînt mai importante decît perpendicular pe această direcție. În axul conductei ele au valori apropiate pe ambele direcții, ceea ce exprimă tendința naturală spre izotropie a fluidului. Înlocuind componentele vitezei și presiunea din ecuațiile Navier-Stokes, cu suma dintre media și fluctuația fiecăreia, se obțin, pentru un interval de timp suficient de mare pentru ca să se poată neglija fluctuațiile, ecuațiile de curgere în mărimi mediate în timp:

— ecuația de continuitate:

$$\frac{\partial \bar{w}_x}{\partial x} + \frac{\partial \bar{w}_y}{\partial y} + \frac{\partial \bar{w}_z}{\partial z} = 0$$

— ecuația Navier-Stokes pentru direcția Ox :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho \bar{w}_x + \frac{\partial}{\partial x} \rho \bar{w}_x \bar{w}_x + \frac{\partial}{\partial y} \rho \bar{w}_y \bar{w}_x + \frac{\partial}{\partial z} \rho \bar{w}_z \bar{w}_x = X - \frac{\partial \bar{p}}{\partial x} + \\ + \eta \left[\frac{\partial^2 \bar{w}_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{w}_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{w}_z}{\partial z^2} \right] - \\ - \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho \bar{w}_x \bar{w}_x + \frac{\partial}{\partial y} \rho \bar{w}_y \bar{w}_x + \frac{\partial}{\partial z} \rho \bar{w}_z \bar{w}_x \right] \end{aligned}$$

și analog pentru direcțiile Oy și Oz . Aceste ecuații nu diferă structural de ecuațiile diferențiale de continuitate și Navier-Stokes scrise anterior, decît prin termenii conținuți în ultima paranteză, asociați fluctuațiilor datorate turbulenței. Cantitățile:

$$\tau_{xx}^{(t)} = \overline{\rho w'_x w'_x}; \quad \tau_{xy}^{(t)} = \overline{\rho w'_x w'_y} \text{ etc.}$$

sînt numite eforturi Reynolds. Utilizarea ecuațiilor în mărimi mediate necesită ipoteze suplimentare referitoare la aceste eforturi. Boussinesq (1877) a propus, prin analogie cu ecuația lui Newton ca:

$$\tau_{yx}^{(t)} = -\eta^{(t)} \frac{d\bar{w}_x}{dy}$$

relație în care coeficientul $\eta^{(t)}$, denumit viscozitate turbulentă (mult mai mare, de obicei, decît viscozitatea moleculară din ecuația lui Newton), este o proprietate de punct a fluidului și a sistemului considerat. Presupunînd că virtejurile se deplasează analog mișcării dezordonate a moleculelor unui gaz, L. Prandtl (1925) a propus pentru eforturile Reynolds expresii de tipul:

$$\tau_{yx}^{(t)} = -\rho l^2 \left| \frac{d\bar{w}_x}{dy} \right| \frac{d\bar{w}_x}{dy}$$

În care l , *lungimea de amestec* are rolul similar drumului liber mijlociu din teoria molecular-cinetică a materiei. Un rezultat asemănător a fost obținut de G.I. Taylor (1932) prin teoria vorticității.

Expresia propusă de von Kármán este:

$$\tau_{yx}^{(t)} = -\rho K_2^2 \left| \frac{(d\bar{w}_x/dy)^3}{(d^2\bar{w}_x/dy^2)^3} \right| \frac{d\bar{w}_x}{dy}$$

Constanta „universală” K_2 are valori cuprinse între 0,30—0,4. Sînt cunoscute și relații aplicabile în zona peretelui (Deissler, 1955).

Produsul mediat al fluctuațiilor din eforturile Reynolds reprezintă o corelație între fluctuațiile vitezei, pe diferite direcții, într-un singur punct din spațiu. O extensie teoretică imediată privește modelarea fizică și înțelegerea corelațiilor dintre fluctuațiile vitezelor între două puncte diferite din spațiu (ecuațiile von Kármán-Howarth, 1932). Modelul fizic al fluidului este completat cu noi concepte: turbulența *omogenă* (mărimile mediate în timp au aceeași valoare în timp și în spațiu) și *izotropă* (mărimile mediate în timp ale oricărei funcții de viteză sau de derivata vitezei nu depind de sistemul de referință ales). Un corespondent experimental al turbulenței omogene și izotrope a fost observat în cazul curgerii în avalul unei grile generatoare de turbulență, la o oarecare distanță de aceasta. Rezolvarea ecuațiilor de curgere se poate face analitic, analogic sau numeric pentru un mare număr de cazuri simple. Rezultatele pot fi aplicate, cu unele corecții, unei clase mult mai largi de fenomene. Se poate considera că d.f. poate rezolva cu modelele și metodele sale cvasi-totalitatea problemelor de interes practic. Posibilitățile calculatoarelor electronice și tratări numerice moderne permit în multe situații rezolvarea ecuațiilor diferențiale ale curgerii, fără ipoteze simplificatoare. Asemenea ipoteze își dovedesc utilitatea reducînd, în multe cazuri, complexitatea problemei, fără a altera calitatea rezultatelor. Introducerea *funcțiilor de curent* și tratarea pe această cale a curgerilor laminare este un exemplu în acest sens. Pentru sisteme în care viteza are două componente nenule (cazul prezentat în fig. 5) acestea pot fi considerate ca derivatele unei funcții de curent. În coordonate carteziene, ecuația Navier-Stokes ia forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\nabla^2 \psi) + \frac{\partial (\psi, \nabla^2 \psi)}{\partial (x, y)} = \frac{\eta}{\rho} \nabla^4 \psi$$

unde operatorul ∇^2 este:

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$

iar

$$\nabla^4 \psi = \nabla^2 (\nabla^2 \psi) = \left(\frac{\partial^4}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4}{\partial y^4} \right) \psi$$

Componentele vitezei sînt date de:

$$w_x = -\frac{\partial \psi}{\partial y}; \quad w_y = +\frac{\partial \psi}{\partial x}$$

Funcția de curent ψ satisface automat ecuația diferențială de continuitate. Adăugînd și funcția de potențial, definită anterior, și particularizînd pentru curgerea bidimensională considerată:

$$w_x = -\frac{\partial \Phi}{\partial x}; \quad w_y = -\frac{\partial \Phi}{\partial y}$$

se obține o relație între funcția de curent și funcția de potențial, redată de sistemul de ecuații diferențiale:

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial y} \\ \frac{\partial \Phi}{\partial y} = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \end{cases}$$

Acestea sînt condițiile Cauchy-Riemann ce trebuie satisfăcute de părțile reale și imaginare ale oricărei funcții analitice:

$$\omega(z) = \Phi(x, y) + i\psi(x, y)$$

Aici Φ , ψ și ϕ , cele două componente ale potențialului complex $\omega(z)$, satisfac ecuația lui Laplace. Generalizând, orice funcție analitică va conduce la o pereche de funcții Φ și ψ , care pot fi funcțiile de potențial și de curent pentru o anumită problemă de curgere.

Este situația în care matematica oferă dinamicii fluidelor soluții, revenindu-i acesteia din urmă sarcina reconstituirii problemelor ce au soluțiile respective. Curbele pentru care $\Phi(x, y) = \text{const}$ se numesc traiectorii echipotențiale. Curbele pentru care $\psi(x, y) = \text{const}$ sunt chiar liniile de curent, perpendiculare, în general, pe traiectoriile de potențial constant. Evident, schimbarea între ele a liniilor de curent cu cele de echipotențial este, de asemenea, soluția unei probleme de curgere. În cazul curgerii ideale în jurul unui cilin-

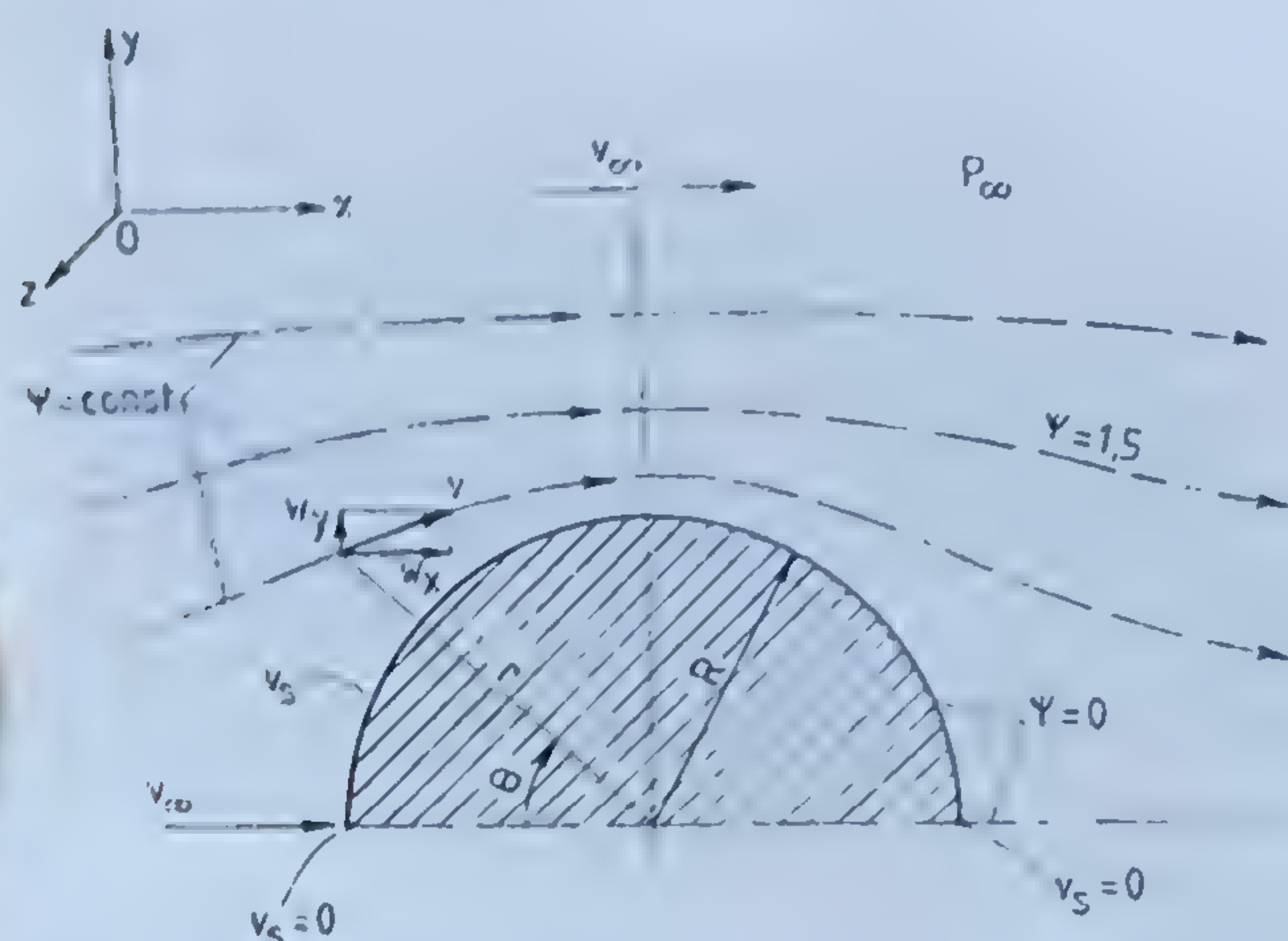


Fig. 11. Liniile de curent în curgerea bidimensională peste un cilindru.

dru infinit de lung (fig. 11):

$$\omega(z) = v_{\infty}(z + R^2/z) = v_{\infty}x \left(1 + \frac{R^2}{x^2 + y^2} \right) + i v_{\infty}y \left(1 - \frac{R^2}{x^2 + y^2} \right)$$

$\Phi(x, y)$ $\psi(x, y)$

În figură sunt trasate și câteva linii de curent. Componentele vitezei sunt:

$$w_x = -v_{\infty} \left(1 - \frac{R^2}{r^2} \cos 2\theta \right)$$

$$w_y = +v_{\infty} \left(\frac{R^2}{r^2} \sin 2\theta \right)$$

Pe suprafața solidă ($r = R$):

$$v_s^2 = 4v_{\infty}^2 \sin^2 \theta$$

Punctul $\theta = 0$ este punctul stagnant anterior, iar în $\theta = \pi$ se află punctul stagnant posterior. În ambele puncte, $v_s = 0$. Distribuția presiunii în jurul cilindrului rezultă din relația

$$p = p_{\infty} + \frac{1}{2} \rho v_{\infty}^2 (1 - 4 \sin^2 \theta)$$

ceea ce indică o distribuție simetrică a acestei mărimi. Rezultatul, oarecum neașteptat, este cunoscut ca *paradoxul lui d'Alembert*. În multe probleme de d.f., rezolvarea ecuațiilor de curgere se face numai pentru regiunea limitrofă peretelui, restul fluidului fiind considerat în curgere cu viteză constantă (v. *Strat limită*). În anumite cazuri, observațiile experimentale au arătat că profilele de viteză sunt calitativ aceleași, în lungul traseului urmat de fluid (cazul curgerilor peste plane paralele sau înclinate pe direcția vitezei, cazul jeturilor etc.). Printr-o transformare de variabile și/sau coordonate, profilele pot deveni *invariante, similare sau auto-modelate*. Evidențierea curgerilor similare conduce direct la posibilitatea aplicării analizei dimensionale. Două fenomene hidrodinamice sunt similare dacă, pe lângă similitudinea geometrică, este respectată și similitudinea de curgere, concretizată în valori egale, respectiv a criteriilor Reynolds, Froude și Euler. Un mare număr de ecuații ale d.f. rezultă din particularizarea ecuației generale:

$$f(\text{Re}, \text{Fr}, \text{Eu}) = 0$$

Ecuațiile prezentate în tabelul 2 reprezintă argumente în acest sens. (Pentru expresia criteriilor Re, Eu, Fr v. *Criterii de similitudine*.) Curgerile neizotermice sau însoțite de fenomene de transfer de masă, de reacție chimică etc., pot fi modelate asemănător.

Pierderea de presiune datorată frecării în curgerea fluidelor real viscoase este calculată, pentru regim laminar, cu relația Hagen-Poiseuille:

$$\Delta p = 32 \frac{\eta L w}{d^3}$$

Ecuația lui Fanning:

$$\Delta p = \lambda \frac{L}{d} \rho \frac{v^3}{2}$$

și o corelație corespunzătoare pentru coeficientul de frecare hidrodinamic λ permit evaluarea pierderilor de presiune în regim turbulent. Pentru secțiuni de curgere diferite de cea circulară, diametrul d din relațiile precedente este înlocuit cu un diametru echivalent. Dacă pe traseul de curgere sunt instalate diverse armături, pierderea de presiune este calculată cu relații structural asemănătoare celor scrise (v. *Armături*). În cazul curgerii izotermice a fluidelor compresibile, dacă pierderile de presiune sunt mici (până la 10% din presiunea inițială), se pot aplica formulele anterioare, în care viteza și densitatea fluidului sunt înlocuite cu valori medii aritmetice între extremitățile traseului pe care se calculează pierderea de presiune. În cazul general se ține seama că variația presiunii este însoțită de o variație a densității (deci a volumului specific). Au fost deduse formule pentru curgerea adiabată, politropă, pentru gaze ideale sau reale. Curgerea fluidelor compresibile prezintă și alte particularități, în special la viteze mari, apropiate de viteza sunetului în mediul respectiv. Pot apărea unde de șoc, în care, pe distanțe foarte mici (câteva lungimi ale drumului liber mijlociu) au loc variații considerabile ale presiunii, temperaturii, entropiei. Rezultatul este deteriorarea recipientelor ce conțin gazul respectiv (au fost semnalate și cazuri de șocuri hidrodinamice în lichide — fluide considerate incompresibile). Viteza sunetului (331 m/s în aer la 273 K) scade mult în gaze cu concentrații ridicate de particule dense (picături de lichid), când masa în mișcare este mai mare decât masa gazului curat. Fluidul continuă totuși să se comporte, în ansamblu, ca un gaz. Viteza sunetului poate scădea până la 20 m/s, în aceste medii. Definind numărul lui Mach, ca raportul dintre viteza de curgere și viteza sunetului în fluid, relația:

$$\text{Ma}^2 \ll 1$$

definieste condiția ca fluidul să se comporte, în curgere, ca un fluid incompresibil.

Curgerea fluidelor prin straturi granulare este foarte răspândită în industria chimică (coloane cu umplutură, straturi de catalizator, curgeri prin straturi filtrante sau de schimbători de ioni). Scopul studiului hidrodinamic îl constituie în acest caz determinarea pierderilor de presiune, profilele vitezelor în secțiunile aparatelor, coalescența și redispersia fazelor (dacă prin strat curg mai multe fluide), maldistribuția (repartizarea necorespunzătoare a debitului de fluid pe secțiunea de curgere), prezența curgerilor prin canale preferențiale, a spațiilor moarte (cu consecințe nefavorabile asupra performanțelor utilajului) etc. Pentru pierderea de presiune se poate aplica metoda Ergun (1964):

$$\Delta p = \Lambda \frac{1-\varepsilon}{c^3} \frac{1}{d_p} \rho w_f^2$$

În care:

$$\Lambda = \frac{150}{Re^*} + 1,75$$

$$Re^* = \frac{w_f d_p \rho}{\eta} \frac{1}{1-\varepsilon}$$

În cazul straturilor străbătute de două fluide se face distincția între faza umectantă (care aderă la corpurile solide ale umpluturii și care va curge mai mult sub forma unei pelicule, formînd „faza continuă” a sistemului) și faza neumectantă (care ocupă spațiile rămase libere în strat sub formă de bule sau picături, formînd faza discontinuă). Pentru ambele faze se calculează pierderea de presiune ca și cînd fiecare ar curge separat, în absența celeilalte, aplicînd apoi corecții care țin seama de modificarea spațiului ocupat de o fază, în prezența celeilalte.

Curgerea în film prezintă importanță deosebită în operații cum sînt condensarea, evaporarea, uscarea. Considerînd o suprafață plană infinită (practic, suficient de mare pentru a putea neglija efectele marginale), înclinată cu unghiul β față de verticală, grosimea filmului rezultă din ecuația:

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3\eta G}{\rho^2 g \cos \beta}}$$

În care G este un debit masic raportat la unitatea de lungime a filmului, pe direcție perpendiculară vitezei de curgere, în planul de deplasare. Distribuția vitezelor în grosimea filmului rezultă analitic din ecuațiile de mișcare și are expresia:

$$v_x = \frac{\rho g \delta^2 \cos \beta}{2\eta} [1 - (x/\delta)^2]$$

deci un profil parabolic (x este normala la planul filmului).

Jeturile apar la injecția cu viteză mare a unui fluid în masa altui fluid staționar sau în mișcare cu viteză mai redusă decît fluidul injectat. La raport invers al vitezelor apar *drele*. În industria chimică jeturile sînt larg folosite pentru amestecarea fluidelor, în operații de transfer termic și de masă (absorbție, evaporare, uscare, atomizare) în tehnologia flăcării etc. La emisiile atmosferice ale coșurilor de fum, ale turnurilor de răcire etc., fenomenul este asemănător, dar în acest caz un rol major în dispersarea fluidelor emise îl are turbulența atmosferică. Formarea jetului la ieșirea dintr-o duză este ilustrată în fig. 12. Frontiera exterioară a jetului este considerată suprafața virtuală pe care viteza fluidului reprezintă 1% din viteza în axul jetului. În zona A, de intrare, există încă, într-o regiune conică, un profil de viteze asemănător celui de la ieșirea din duză. La o distanță apreciată ca de 5 ori diametrul duzei, acest profil este în întregime distrus și

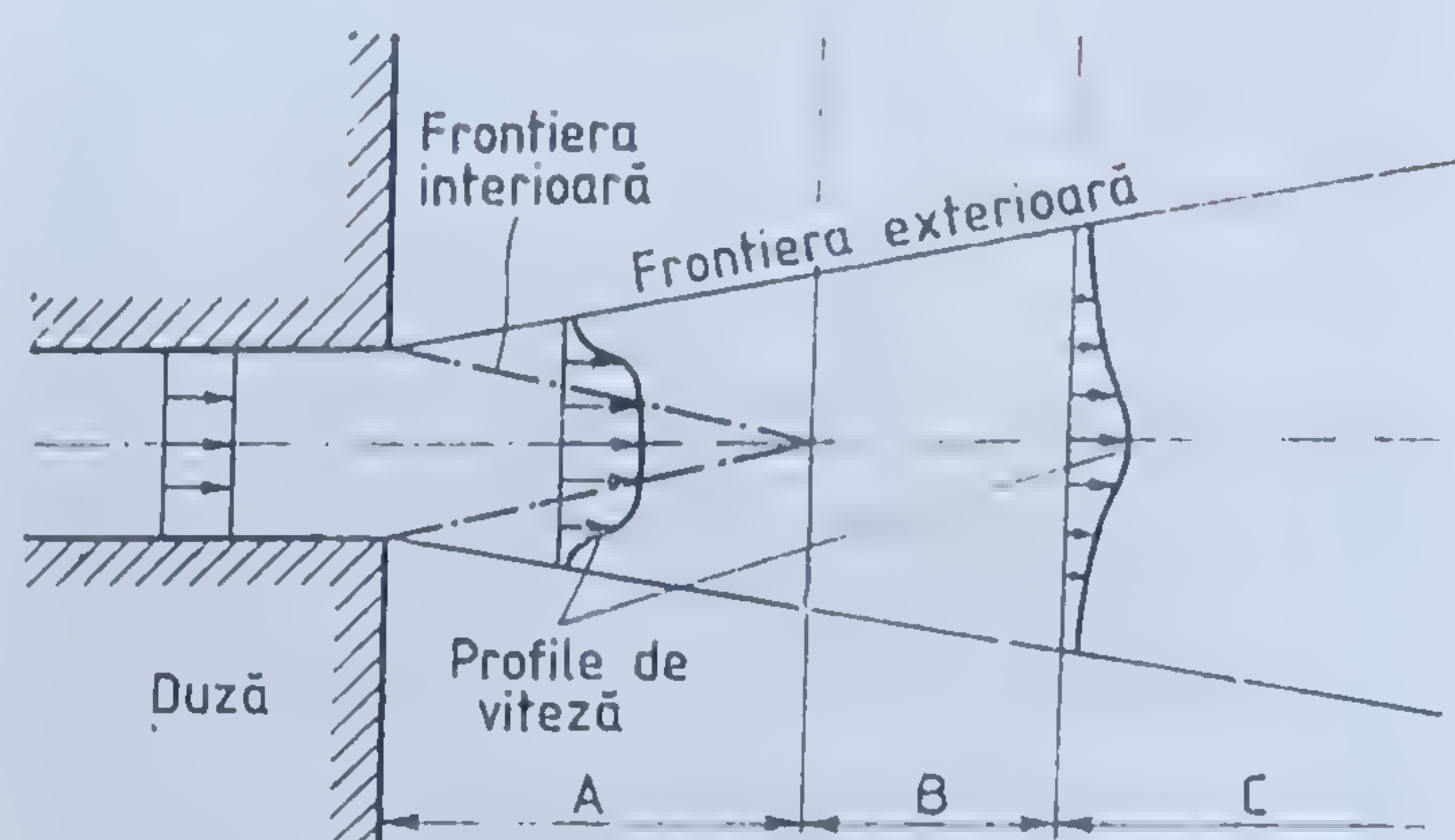


Fig. 12. Formarea unui jet.

urmează zona B, de tranziție. Dimensiunea acestei zone, pe direcția de curgere este de cca două ori diametrul duzei. Se constată experimental că în zona C, care urmează, jetul se dezvoltă practic liniar. La distanțe mai mari de duză, turbulența indusă de jet scade și devine preponderentă turbulența din masa de fluid în care este injectat jetul. Procesele de transfer de masă și căldură sînt, în zona jetului, structurate asemănător. Există o zonă de jet pentru transferul termic și una pentru transferul de masă în care temperatura sau concentrația fluidului prezintă aceleași caracteristici ca viteza, în jetul hidrodinamic. Pentru cazul jeturilor de gaze, se constată că jetul termic și cel de concentrație se dispersează și dispar mai rapid decît cel hidrodinamic. Dacă jetul este proiectat pe suprafețe solide (obținerea negrului de fum), apar zone în care fluidul este recirculat. Dimensiunea, temperatura și compoziția acestor zone prezintă importanță în procese de combustie. Capacitatea jetului de a păstra, pentru un timp, caracteristicile curgerii din duză nu este singurul exemplu de „memorie” a fluidului. În fig. 13, a

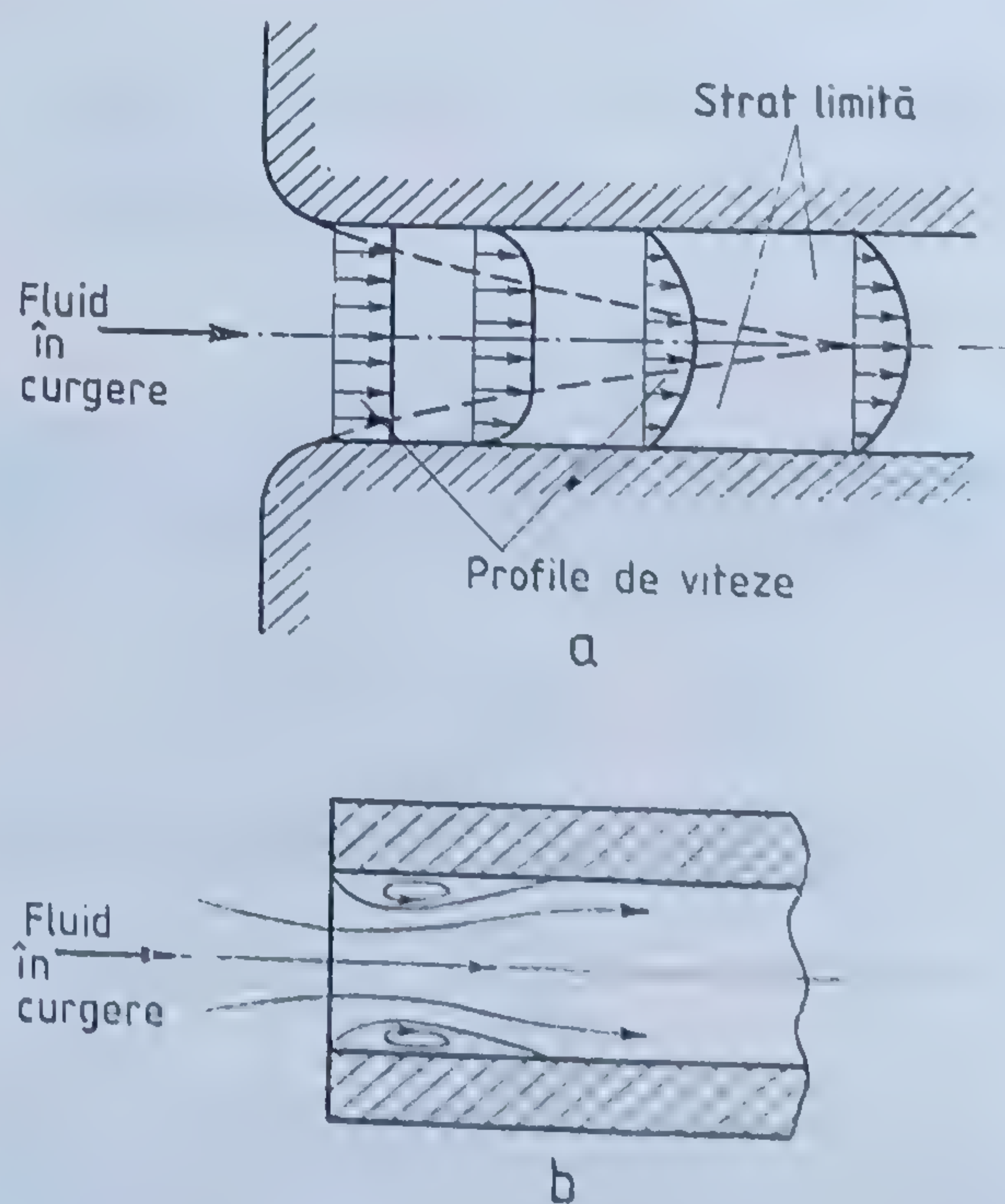


Fig. 13. Efecte de intrare în conducte lipsite de zone concentratoare de eforturi (a) sau cu muchii ce induc turbulență (b).

este redat profilul de viteze la intrarea într-o conductă. Zona în care fluidul continuă să prezinte profilul plan din amonte de intrare se îngustează treptat. Curgerea este frinată de perete: apare și se dezvoltă stratul limită. Pe o lungime de conductă egală cu de cea 50–100 ori diametrul său, se consideră că efectele de intrare au dispărut complet. Dacă, la intrare, pereții prezintă muchii ascuțiți, apar vârtejuri, desprinderi, rezultând într-o pierdere suplimentară de presiune a fluidului. Efecte similare se constată la ieșirea din conducte, sau dacă acestea sînt evazate. Fluidul prezintă încă, parțial, caracteristicile curgerii dinainte de ieșire sau evazare. Dacă evazarea este mai mare de 7° fluidul se desprinde de suprafața peretelui, sub forma unui jet. Fluidele nenevtoniene prezintă, de asemenea, o oarecare memorie. Ele curg sub acțiunea unui efort depus, dar tind să-și recapete forma inițială, cînd acțiunea efortului încetează (cazul pastelor, topiturilor unor polimeri etc.). Pot apărea unele efecte neașteptate. Este cazul amestecării unor fluide viscoelastice, cînd acestea se aglomerează pe axul agitatorului (efect Weissenberg), sau al extruderii unor polimeri, care își recapătă, parțial, după extrudare, forma anterioară, cu apariția unor geometrii asimetrice, elicoidale.

Curgerile moleculare reprezintă o situație fundamental deosebită de fenomenele descrise anterior. În acest caz, drumul liber mijlociu este de același ordin de mărime cu dimensiunea hidrodinamică specifică sistemului (distanța dintre doi pereți plani, diametrul conductei etc.). Fluidul nu mai poate fi considerat continuu, iar conceptul de element de fluid nu mai este aplicabil. Domeniul curgerilor moleculare este caracterizat de:

$$pd < 0,00018$$

în care s-a notat cu p , presiunea fluidului (torr), iar cu d , diametrul conductei (m). Folosind criteriul Knudsen (v. Criterii de similitudine), condiția anterioară devine:

$$Kn > 10$$

Pentru:

$$0,00018 < pd < 0,056$$

respectiv:

$$0,001 < Kn < 10$$

curgerea nu este nici moleculară și nici nu poate încă fi aplicată ipoteza continuului fluid (curgere mixtă). Fenomenele care au loc în cazul curgerii moleculare sînt schițate în fig. 14. Masa tuturor moleculelor care străbat și sînt evacuate

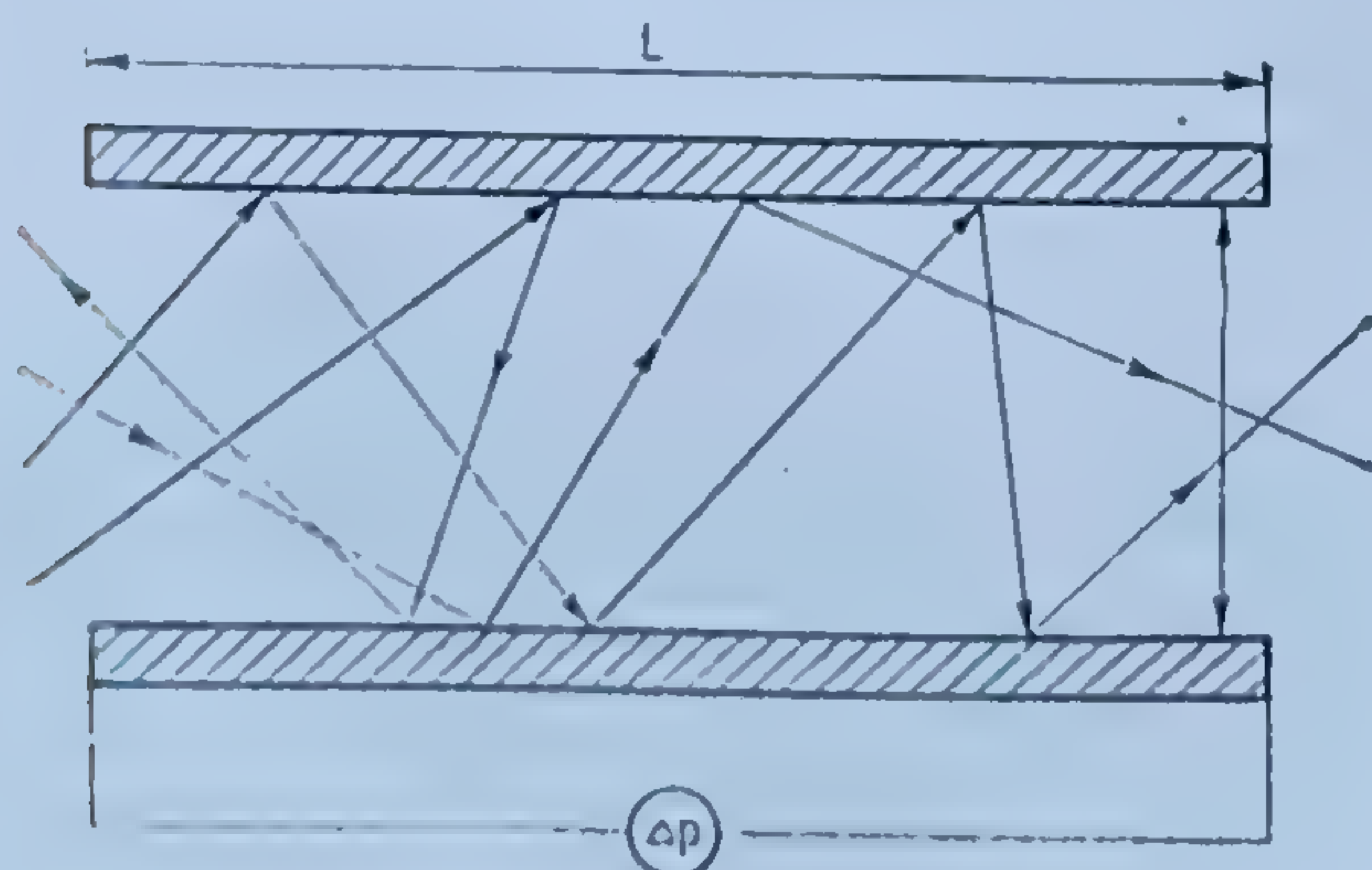


Fig. 14. Drumul parcurs de molecule în curgerea moleculară.

dintr-o conductă de diametru d și lungime L este dată de relația:

$$M = \frac{2}{3} \frac{d^3 \Delta p}{L \bar{w}}$$

în care $\bar{w}$ este viteza medie a moleculelor, în condițiile curgerii, dedusă din considerente molecular-cinetice.

Măsurarea fluidelor în curgere prezintă o deosebită importanță atât pentru situații de interes practic (debite și viteze ale fluidelor într-o conductă, utilaj etc.), dar și pentru confirmarea concluziilor teoretice (profile de viteze). Viteza sau debitul fluidului se măsoară fie direct, fie prin corelarea cu alte mărimi mai accesibile. În tabelul 3 se prezintă o clasificare a metodelor de măsurare. Metodele cele mai simple constau în cîntărirea sau măsurarea volumului de fluid strîns într-un interval de timp. Deși rudimentare, ele sînt folosite frecvent pentru etalonarea unor aparate mai complexe. Contoarele măsoară și înregistrează automat volumul fluidului admis și evacuat, alternativ, din spații de volum cunoscut. Ele pot fi uscate (burdufuri) sau umede. Contorul umed pentru gaze, prezentat în fig. 15, funcționează prin admisia continuă a gazului în

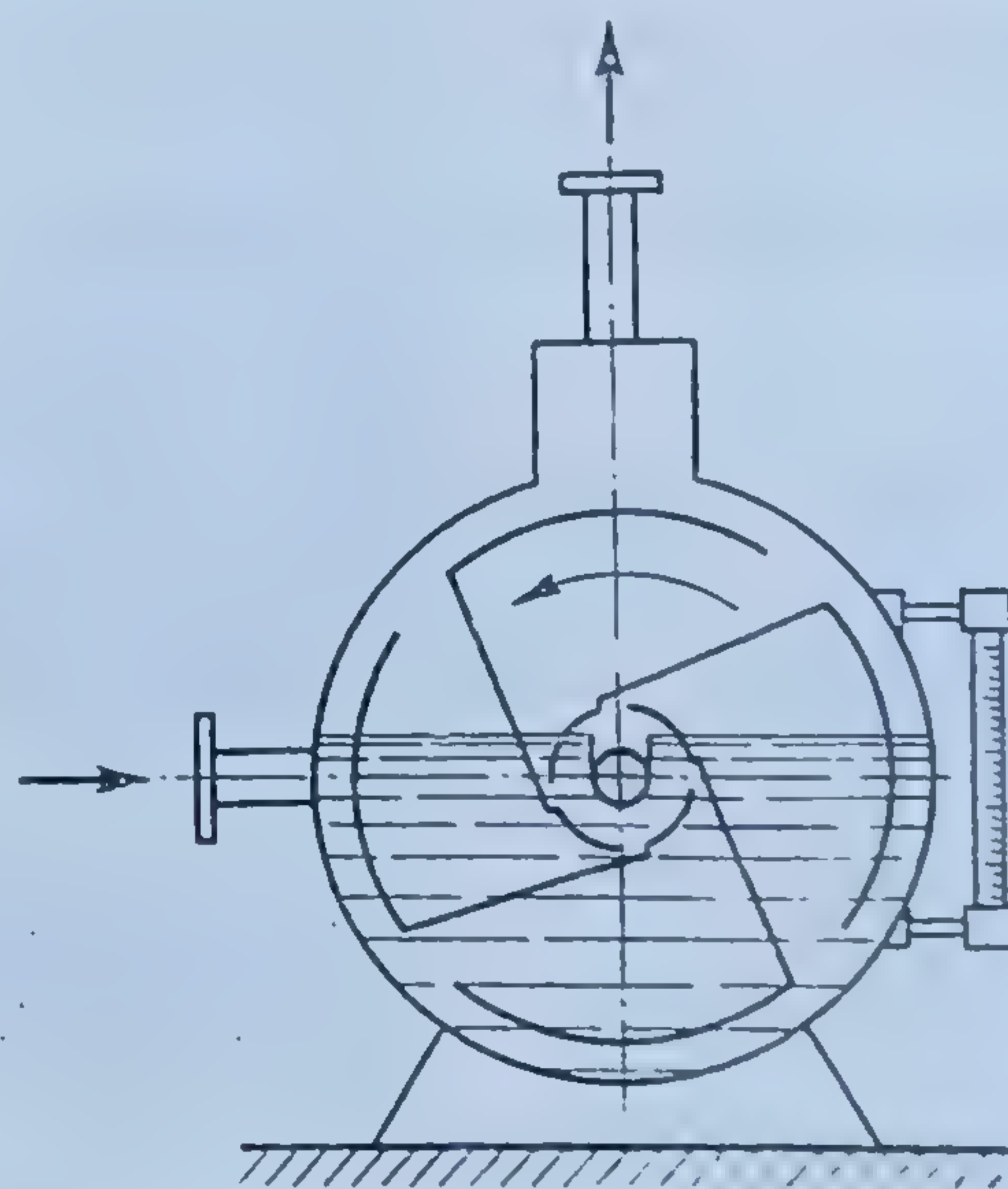


Fig. 15. Contor umed de gaze.

compartimentele delimitate de paletele special profilate, solidare cu axul aparatului. Apa servește separării dintre spațiile de admisie și evacuare. Gazul dintr-un compartiment este evacuat de îndată ce fanta periferică a paletei nu mai este imersată. Numărul de rotații al axului este automat transformat în volum de gaz. Pe un principiu asemănător funcționează contoarele cu pistoane rotative. Pentru debite reduse de lichide sînt utilizate contoare cu cupe semisferice, calibrate. Înregistrarea foto și cinematografică a unor particule (pulberi, flăii) suspendate în fluid permite atât măsurarea vitezelor locale, cît și vizualizarea liniilor de curent și a traiectoriilor elementelor de fluid. Valoarea debitului rezultă și din măsurarea creșterii de temperatură a fluidului, atunel cînd în sistem se introduce un flux cunoscut de energie termică sau din măsurarea energiei necesare ridicării temperaturii fluidului la o valoare fixată. Debitmetrul termic Thomas, prezentat în fig. 10, aplică aceste principii. Puterea și energia electrică consumate furnizează, respectiv, debitul momentan și cantitatea totală de fluid curs. Dacă în masa unui fluid în curgere se introduce un debit cunoscut de fluid cu o proprietate diferită de a fluidului de bază, măsurarea acestei proprietăți la ieșire permite, printr-un calcul de eta-

Tabelul 3

Clasificarea metodelor de măsurare a vitezelor și debitelor fluidelor în curgere

Principiul	Metoda	Exemple de aparate	Domeniul de utilizare $G = \text{gaz}$ $L = \text{lichid}$
Umplerea și golirea unor recipiente etalonate	Cântărire	Balanțe, cântare	L
	Măsurarea volumului	Recipiente etalonate	L
	Măsurare prin deplasarea unui lichid	Gazometre Eudiometre	G
Umplerea și golirea automată a unor recipiente de volum cunoscut	Dispozitive rotative	Contoare umede și uscate	G, L
		Contoare cu pistoane rotative	G, L
Co-transport	Metode foto și cinematografice ce folosesc particule solide suspendate în lichid (pulberi, fișii de plastic, aluminiu etc.)		G, L
	Trasori (substanțe colorate, radioactive etc.)		G, L
	Transfer termic	Debitmetrul termic Thomas	G, L
	Modificarea densității		G, L
	Măsurarea turației unei turbine	Anemometre	G, L
	Deplasarea unei pelicule de săpun într-un cilindru gradat	Fluometre	G
Presiune de impact	Decelerarea curgerii	Tub Pitôt Tub Prandtl Plăci de impact	G, L
	Accelerarea curgerii $S = \text{suprafața de curgere (normală la direcția vitezei fluidului)}$ $\Delta p = \text{pierdere de presiune}$	Diafragme, duze, tuburi Venturi ($S = \text{const}$; $\Delta p = \text{variabil}$)	G, L
		Baraje și deversoare (S și Δp variabile)	L
		Rolametre, citometre ($S = \text{variabil}$; $\Delta p = \text{const}$)	G, L
Metode diverse	Pierdere de presiune în capilare	Fluometrul Riesenfeld	G, L
	Variația coeficientului de transfer termic	Anemometrul cu fir cald	G, L
	Metode ultrasonice Metode bazate pe efecte electromagnetice, laser etc.		G, L

Ionare simplu, aprecierea debitului necunoscut. Ca proprietăți înregistrate se folosesc densitatea, conductivitatea termică, concentrația unui trasor, culoarea etc. Anemometrele mecanice corelează viteza locală a fluidului cu turația unei turbine cu cupe. Fluometrele sunt aparate simple care măsoară debitul prin înregistrarea timpului în care o peliculă de săpun parcurge, antrenată de gaz, distanța dintre două repere. Sunt folosite pentru etalonarea altor aparate. Tubul Prandtl (fig. 17) constă dintr-un tub Pitôt, având deschiderea perpendiculară pe direcția de curgere și care măsoară

presiunea totală p_T (de impact, de lovire) și un tub cu deschiderea paralelă axului conductei, care măsoară presiunea statică, p_S . Un manometru diferențial suplimentar, atașat aparatului, măsoară diferența celor două presiuni (presiunea dinamică, $p_D = \rho v^2/2$), din care rezultă viteza fluidului. Tubul Prandtl măsoară viteza punctuală, cu condiția ca diametrul său să nu perturbe curgerea. Este necesar ca într-o conductă diametrul tubului de măsură și cel al conductei, raportul să fie de cel mult 1/50, pentru ca eroarea de măsurare să nu depășească 1%.

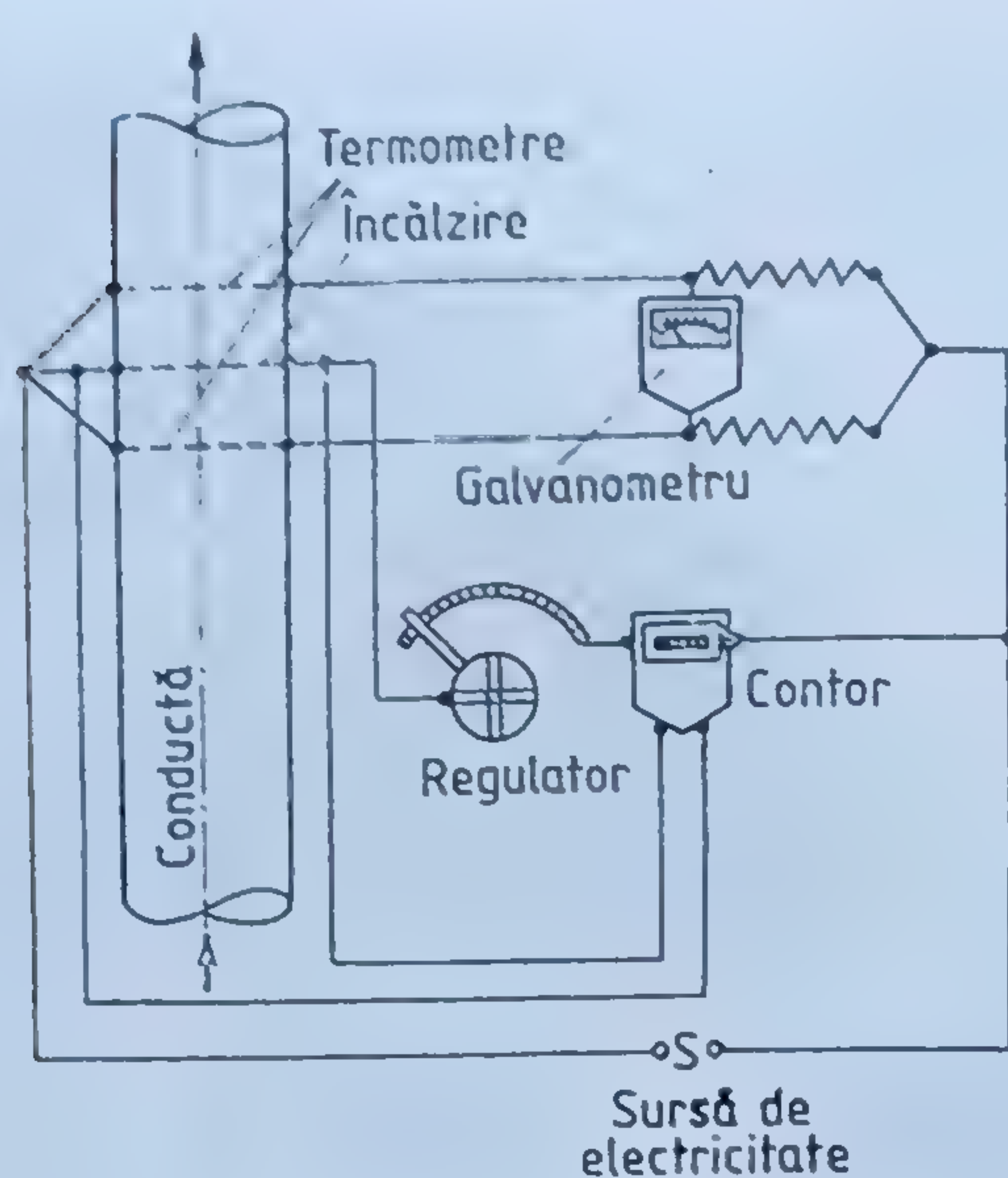


Fig. 16. Debitmetrul termic Thomas.

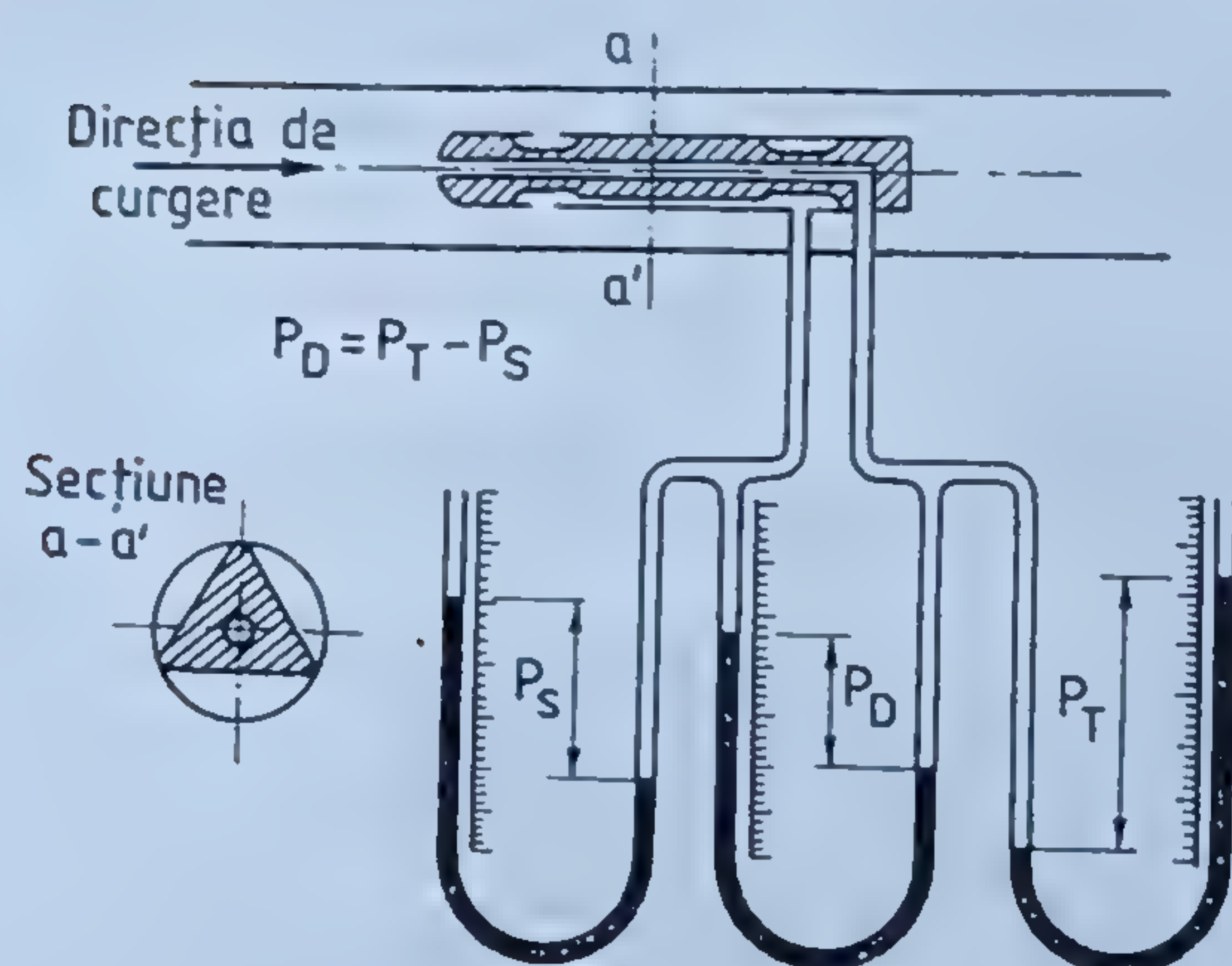


Fig. 17. Tubul Prandtl.

Diafragmele (fig. 18) corelează viteza și debitul de fluid cu pierderea de presiune măsurată între fețele dispozitivului. Tuburile Venturi urmează, prin forma lor, strangularea fluidului, ceea ce rezultă într-o cădere mai mică de presiune pe dispozitivul de măsură (fig. 19). Rotametrele (fig. 20) măsoară debitul prin poziția unui flotor într-un tub tronconic, evazat pe direcția curgerii. Secțiunea de curgere a fluidului, între flotor și tub este variabilă. Citirea se face atunci când forța de împingere a fluidului (funcție de viteza sa și deci de debit) echilibrează, la o anumită cotă, în tub, flotorul cu greutatea sa. Citometrele se bazează pe același principiu, dar tubul tronconic nu este transparent, ci metalic. Citirea se face în dreptul unei țije solidare cu flotorul, dar care culsează într-un cilindru transparent, atașat aparatului. Rotametrele și citometrele trebuie etalonate pentru un anumit fluid și pentru o anumită temperatură. Relații și tabele de corecție permit însă utilizarea lor și pentru fluide diferite de cel folosit la etalonare. Căderea de presiune a unui fluid într-un tub capilar este corelată cu debitul său, după o prealabilă etalonare (fluometrul Hlesensfeld). Anemometrele cu fir cald sînt rezistențe electrice calibrate, menținute la o temperatură constantă, fie sub un curent de intensitate constantă. Firul cald pierde căldură mai mult sau mai puțin, după cum fluidul în care este imersat are o

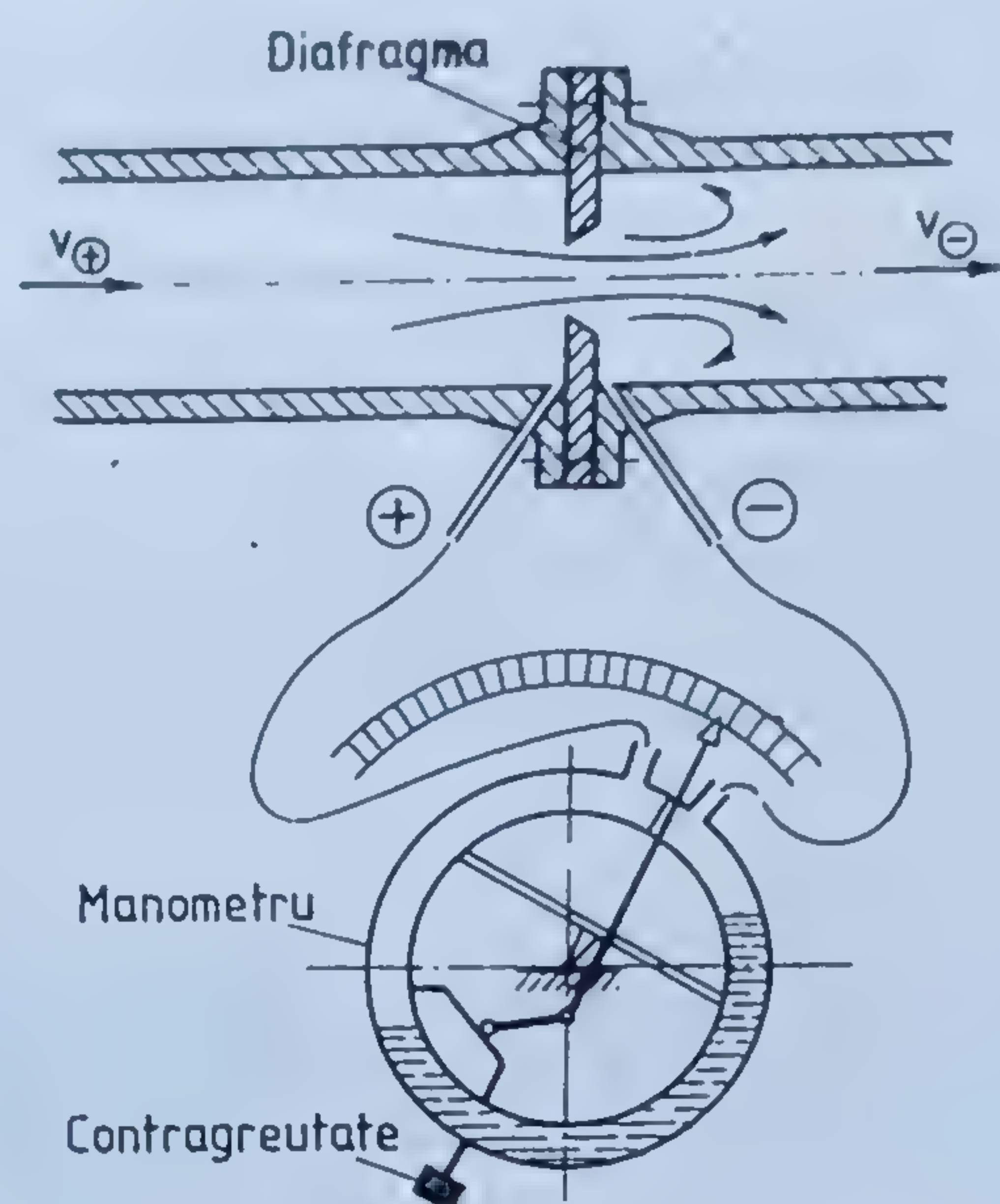


Fig. 18. Schema măsurării debitului unui fluid cu ajutorul unei diafragme.

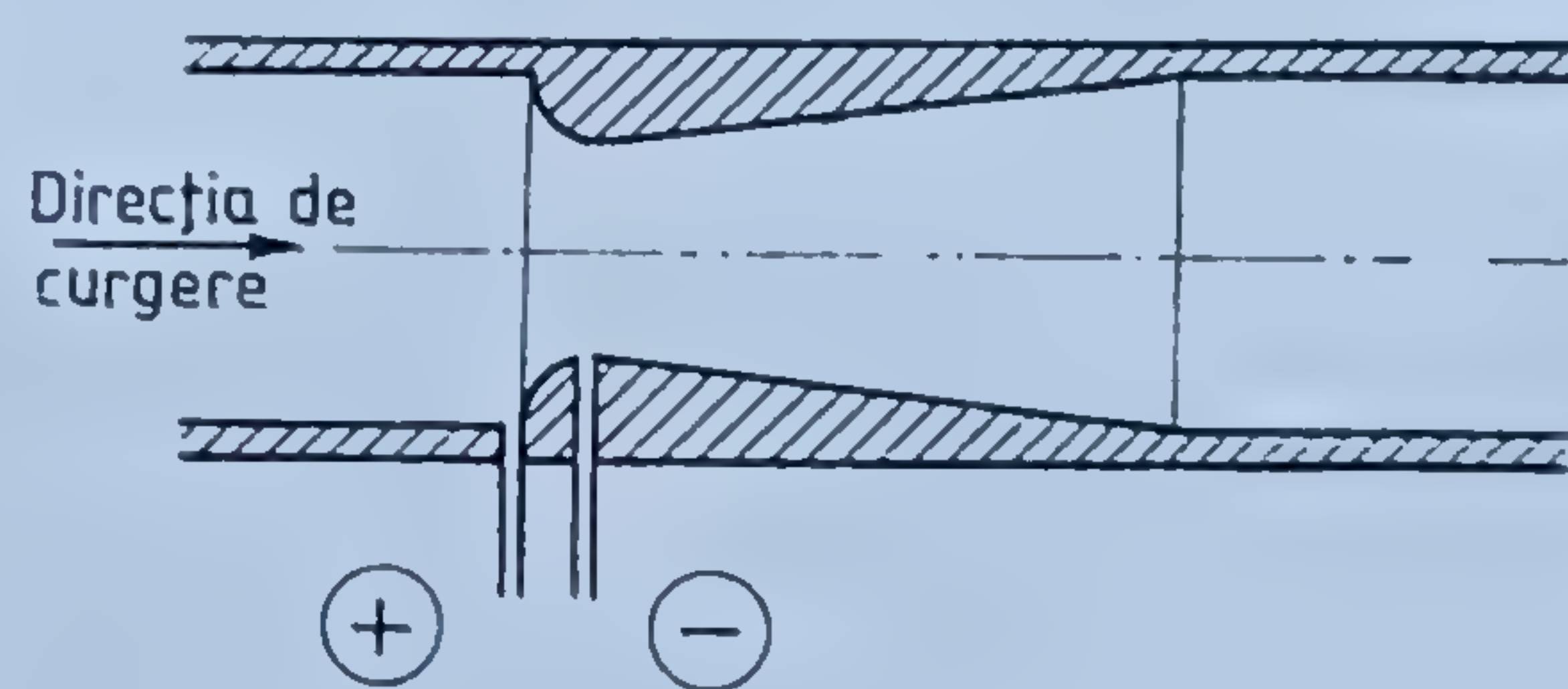


Fig. 19. Tubul Venturi.

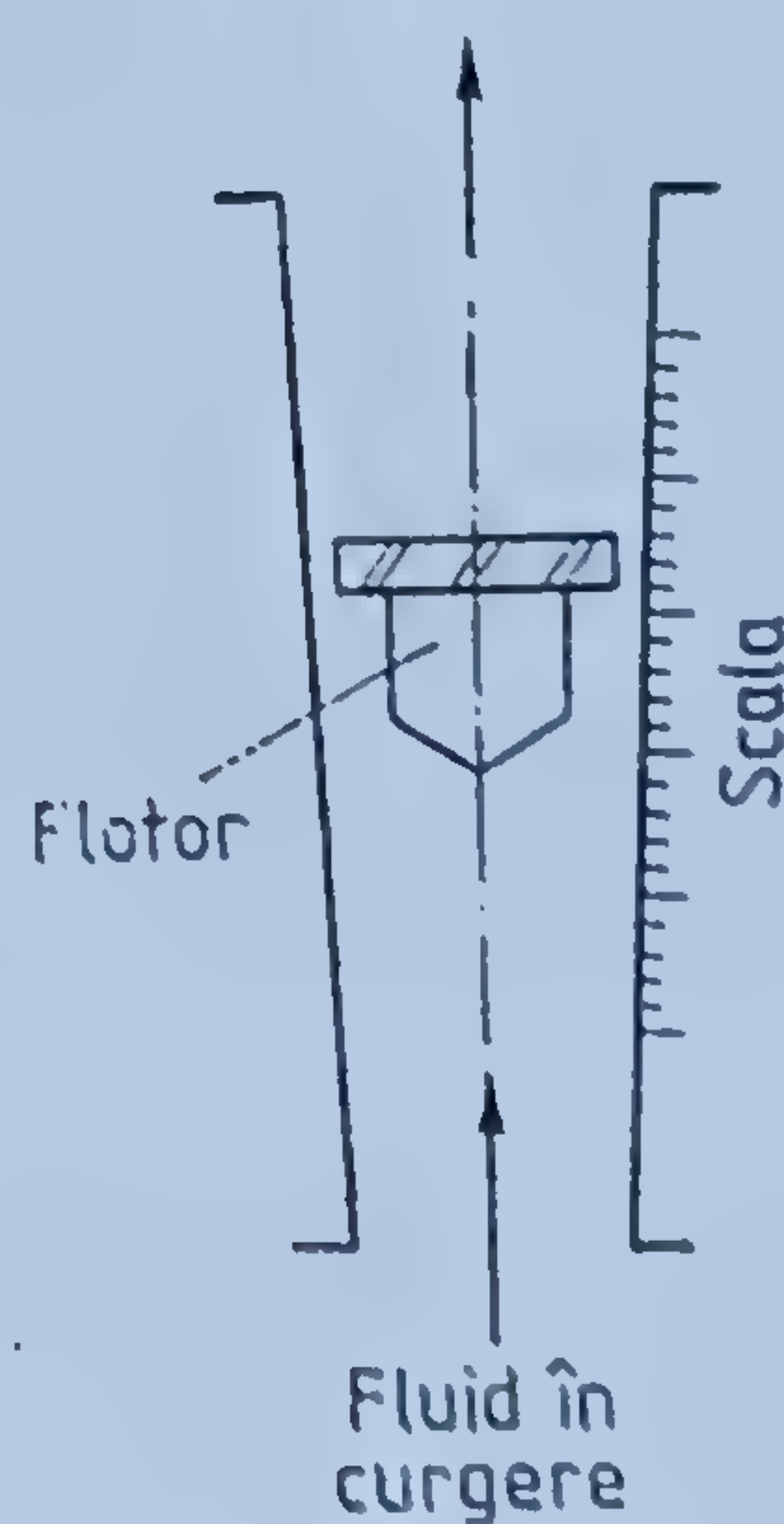


Fig. 20. Schița unui rotametrului.

viteză mai mare sau mai mică (variază coeficientul de transfer termic). Rezistența anemometrului este în legătură cu o punte Wheatstone. O etalonare prealabilă dă relația dintre mărimile electrice din circuit și viteza (debitul) fluidului. Anemometrele cu laser se bazează pe modificarea frecvenței luminii

coerente la dispersia pe o particulă de fluid. Metoda este folosită în determinarea valorilor locale ale vitezei și prezintă avantajul că nu perturbă curgerea.

Notății

- g — accelerația gravitațională
 g_c — componenta accelerației gravitaționale pe direcția de curgere
 h — cota punctului deasupra unui plan de referință
 Q — debit volumetric
 P, p — presiune
 v, w — viteză
 $\bar{v}$ — viteză medie
 v_∞ — viteza fluidului la distanță mare de solid
 v_M — viteză maximă
 ρ — densitate
 η — viscozitate.

Bibl.: Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. H., *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960; Schlichting, H., *Boundary Layer Theory*, McGraw-Hill, New York, 1960; Beer, J. M., Chigier, N. A., *Combustion Aerodynamics*, Wiley, New York, 1972; Roache, P. J., *Computational Fluid Dynamics*, Hermosa Publishers, Albuquerque, New-Mexico, 1976; Bratu, Em. A., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1984; Jinescu, Gheorghița, *Procese hidrodinamice și utilaje specifice în industria chimică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984; Visvanathan, K., Cheremisinoff, N. P., (edit.), *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, Gulf Publishing, Washington, 1986.

DINAMICA PROCESELOR FIZICO-CIMICE analizează fenomenele care au loc în decursul tranziției unui sistem dintr-o stare (termodinamică) în alta. Sistemele reprezintă entități ale realității obiective, uneori naturale, altele realizate prin sinteză, în care au loc transformări fizico-chimice, de natură complexă, guvernate de legile lumii materiale. Studiul proceselor fizico-chimice este orientat spre cunoașterea aprofundată a comportării sistemului pentru stabilirea deciziilor optime de operare sau în vederea proiectării sistemelor de conducere, necesitând experimentări repetate pentru cuprinderea întregului domeniu posibil de variație al parametrilor care definesc starea sistemului. În multe cazuri efortul experimental poate fi diminuat sensibil prin analizarea evoluției sistemului cu ajutorul unui model matematic, rezultat al reprezentării abstracte, cât mai fidele, a aspectelor definitorii. Ansamblul relațiilor matematice care alcătuiesc modelul se obține din analiza teoretică a principiilor fizice și chimice care condiționează procesul studiat sau empiric, prin prelucrarea datelor de operare a procesului. Modelul poate fi destinat pentru previziunea, simularea și optimizarea procesului studiat. Previziunea constă în obținerea variabilelor de stare din model dacă este accesibilă o evaluare a variabilelor de intrare. Simularea comportării unui proces asigură testarea rezultatelor unei politici sau strategii; prin politică se înțelege selectarea apriori a unor variabile de decizie, pe o perioadă de timp fixată (comandă în buclă deschisă), în timp ce strategia presupune actualizarea variabilelor de decizie în raport cu informația disponibilă în prezent (comandă în buclă închisă). Optimizarea urmărește conducerea procesului în condiții care satisfac cel mai bine anumite criterii — soluția optimă; practic sunt realizate soluții suboptimale, apropiate de soluția optimă, dar cu eforturi mult reduse. Studiul dinamicii proceselor se bazează pe un ansamblu de metode și tehnici de analiză a sistemelor multivariable, pentru evidențierea interacțiunilor existente între diferitele părți componente (subsisteme). Constituind o metodă de analiză a structurii, fundamentată pe conceptul cibernetice de buclă închisă, studiază atât interacțiunile dintre variabilele interne, cât și între sistem și mediul înconjurător. Ca urmare a explicării relațiilor dintre variabile, elaborarea unei strategii de optimizare se poate

realiza atât pentru ansamblul procesului, cât și pentru subsisteme particulare. Dificultatea majoră cu care este confruntat studiul dinamicii proceselor o constituie complexitatea acestora, determinată de multitudinea stărilor sistemului, de numărul variabilelor de intrare și ieșire, de neliniaritatea comportării. Pe măsură ce complexitatea sistemului crește, posibilitatea de a descrie comportarea sa cu ajutorul unui model riguros scade până la un nivel dincolo de care precizia și relevanța se exclud reciproc. Abordarea studiului dinamicii unui proces presupune parcurgerea unor etape distincte, dar aflate într-o puternică interacțiune (fig. 1). Definirea rigu-

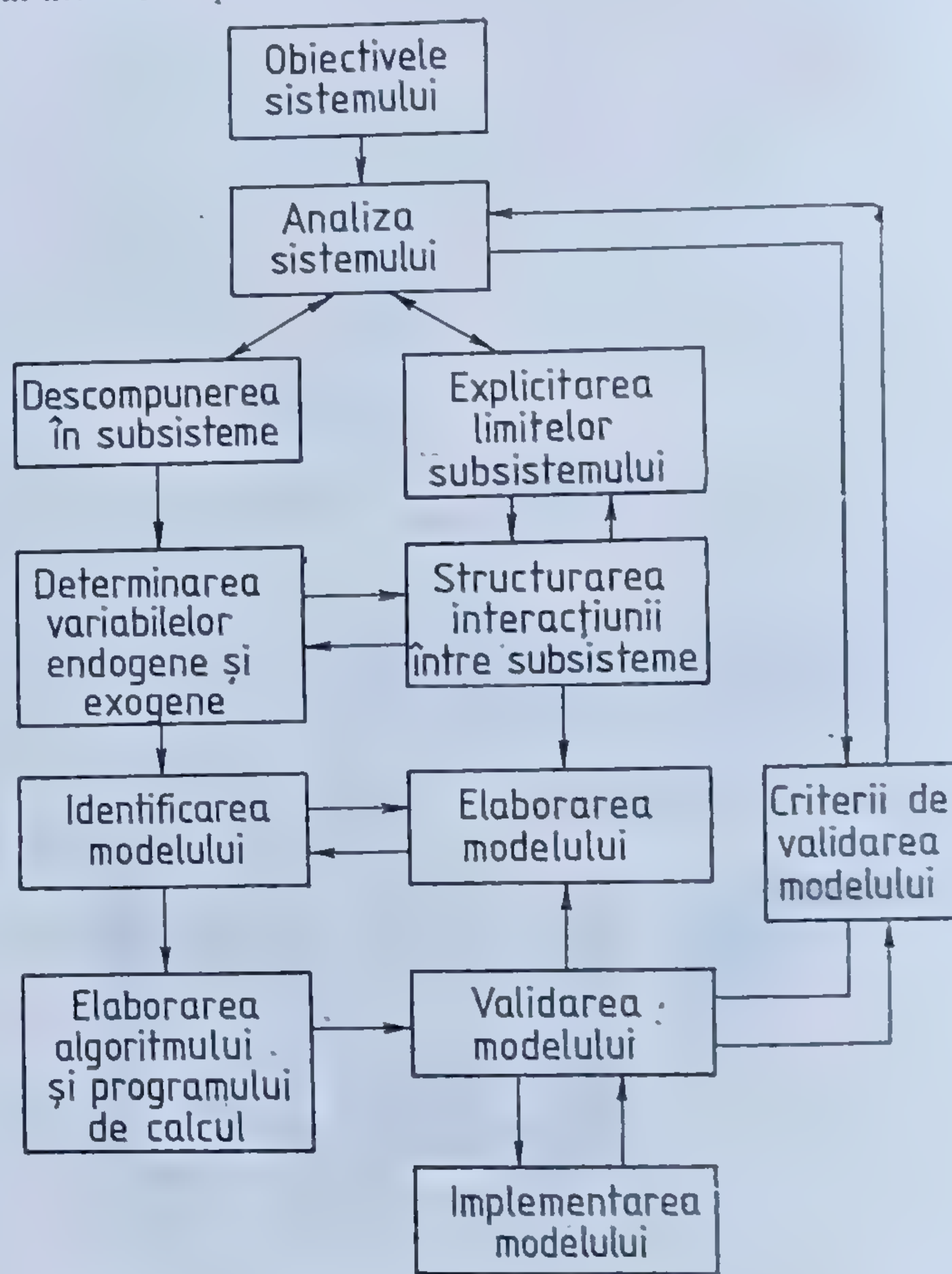


Fig. 1.

roasă a scopului pentru care se efectuează analiza presupune selecționarea obiectivelor pentru care se efectuează aceasta; în cele mai multe cazuri se urmărește simularea comportării sistemului sau optimizarea conducerii procesului în raport cu una sau mai multe funcții obiective. Definirea obiectivelor analizei corelate cu obiectivele procesului analizat constituie pasul primordial al analizei pentru evitarea obiectivelor conflictuale. Analiza poate avea ca obiective stabilirea evoluției procesului, adaptarea dinamicii cerințelor impuse și modificarea în consecință a structurii sistemului sau a strategiei de dezvoltare a acestuia, stabilirea condițiilor de preîntâmpinare a situațiilor critice. Definirea criteriilor de performanță în această etapă are ca scop compararea soluțiilor fesabile în vederea selecționării celei mai eficiente; în cazul în care soluția aleasă satisface numai parțial criteriile de performanță adoptate se impune reluarea procesului de analiză după o reevaluare a criteriilor și a soluțiilor potențiale. Analiza proceselor complexe este simplificată dacă este posibilă descompunerea sistemului în subsisteme după criterii fizice sau funcționale prin decelarea acelor părți care au o independență fizică, respectiv funcțională, relativă. Simultan cu descompunerea în subsisteme se impune și precizarea limitelor acestora; limitele se aleg suficient de largi pentru a

Include în modelul elaborat toate variabilele care au o contribuție esențială în precizarea comportării subsistemelor, dar trebuie avut în vedere că limite prea largi implică creșterea efortului de analiză. Stabilirea comportării dinamice a procesului este limitată și de volumul redus al informațiilor obținute experimental vizând mărimi definitorii sau datorită întârzierii cu care se obțin (de exemplu, măsurarea concentrațiilor), de interdependența puternică a elementelor componente. Teoria sistemelor utilizează cu precădere conceptul de stare a sistemului cu semnificația de cantitatea minimă de informații, necesară la un moment dat, cu care se poate calcula orice stare ulterioară. Variabilele de stare împreună cu variabilele de interacțiune, care definesc legăturile între subsisteme, alcătuiesc variabilele endogene ce descriu dinamica procesului. Interacțiunea dintre proces și exterior (mediu sau factorul uman) este descrisă cu ajutorul variabilelor exogene care includ variabilele de intrare (comandă), variabilele de ieșire și perturbațiile. În schema bloc a sistemului prezentată în fig. 2 sunt evidențiate aceste variabile prin

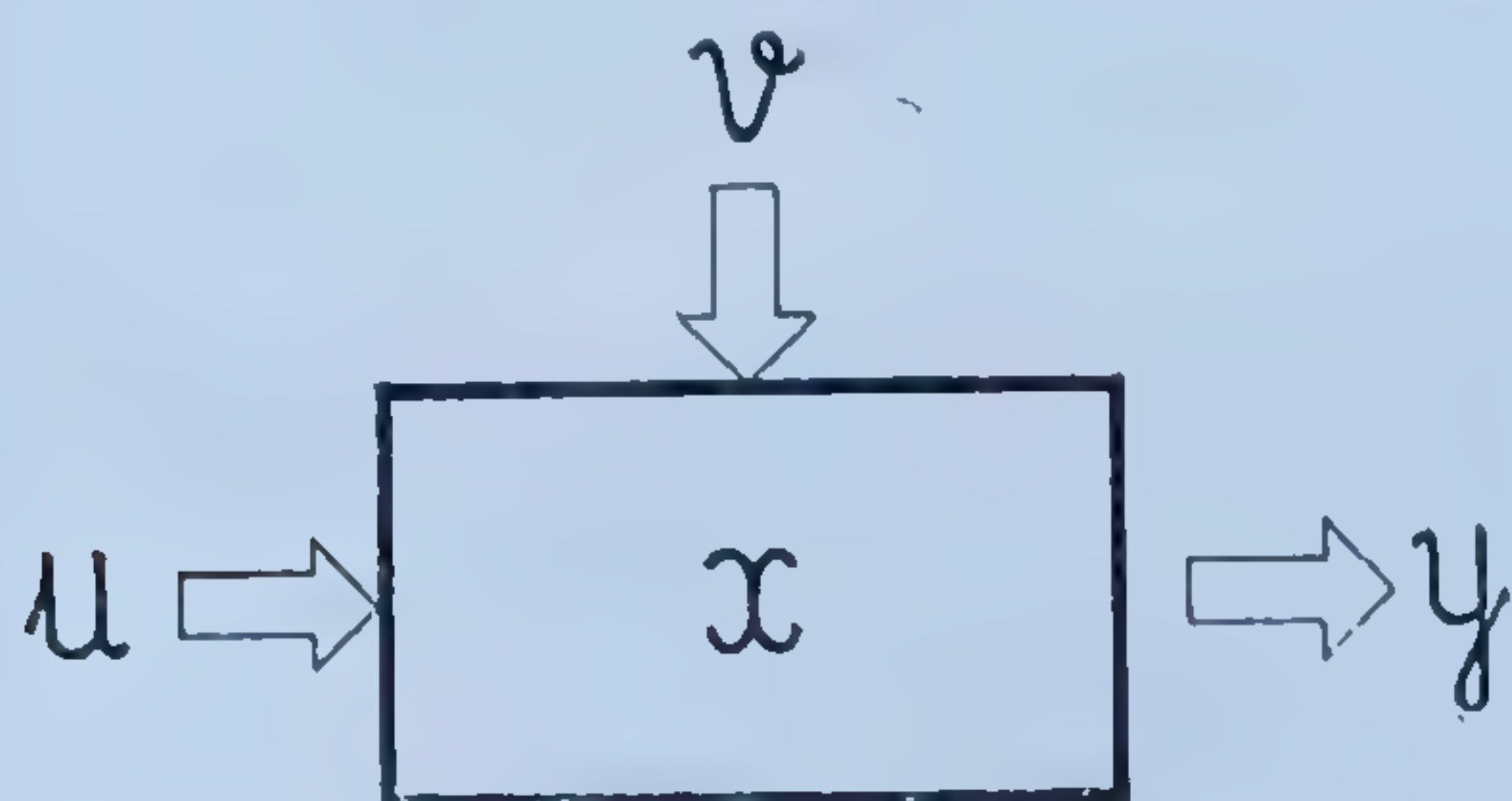


Fig. 2.

intermediul vectorului n -dimensional x al stărilor sistemului, vectorul m -dimensional u al mărimilor de intrare, vectorul r -dimensional v al perturbațiilor care afectează desfășurarea procesului și vectorul p -dimensional y al mărimilor de ieșire (măsurători sau observații). Prin descompunerea sistemului în subsisteme, cu dimensiuni mai mici, apare necesitatea introducerii variabilelor de interacțiune, ca o combinație a variabilelor de stare având rol de pseudocomenzi în cadrul fiecărui subsistem. Ca rezultat al observării și analizei sistemului se obține modelul matematic, ca reflectare simplificată idealizată a procesului examinat. Modelul matematic este alcătuit din ansamblul relațiilor cauzale determinate de legile specifice procesului analizat. Evoluția sistemului prezentat în fig. 2 este descrisă de sistemul de ecuații mixte, algebrice și diferențiale, în care derivatele sînt în raport cu timpul:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= Ax + Bu + Dv \\ y &= Cx\end{aligned}\quad (1)$$

Dacă elementele matricelor A , B , C și D sînt constante, sistemul se numește invariant; în cazul contrar, cînd matricele sînt dependente de timp, sistemul se numește variant și ecuațiile (1) devin:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= A(t)x + B(t)u + D(t)v \\ y &= C(t)x\end{aligned}\quad (2)$$

Fenomenele descrise prin variația mărimilor de stare se consideră că au loc concentrat, modelul ignorînd intenționat aspectele legate de propagare (de exemplu, prin difuzie). Considerarea acestor aspecte schimbă profund natura modelului matematic în sensul că descrierea prin ecuații diferențiale ordinare a dinamicii se înlocuiește printr-o reprezentare realizată cu ecuații cu derivate parțiale. Modelele de forma (1) și (2) sînt de tip liniar, această reprezentare oferind o serie de facilități procedurale și interpretative. Ecuațiile

utilizate pentru descrierea proceselor fizico-chimice sînt de cele mai multe ori neliniare în variabilele de stare și de intrare, astfel că se adoptă reprezentarea:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= f(t, x, u, v) \\ y &= g(t, x)\end{aligned}\quad (3)$$

Vectorii funcții f și g , n și, respectiv, p -dimensionali, sînt aplicații neliniare definite pe mulțimea stărilor, a mărimilor de comandă, a perturbațiilor și a timpului. În ipoteza continuității funcțiilor f și g , a comenzilor u și a perturbațiilor v (ipoteză satisfăcută de marea majoritate a proceselor) este posibilă determinarea unei soluții, în raport cu mărimile u și v , precum și față de o stare inițială $x(t_0) = x_0$, de forma:

$$x(t) = \varphi(t; t_0, x_0, u, v)\quad (4)$$

Mulțimea $\{\varphi(t; t_0, x_0, u, v) | t \in R\}$ alcătuiește traiectoria de stare a procesului.

Reprezentarea sistemelor cu ajutorul variabilelor de stare nu este unică, orice transformare liniară a stărilor x prin intermediul unei matrice de transformare T , $n \times n$ -dimensională, determină un nou spațiu al stărilor definit de relația:

$$z = Tx\quad (5)$$

Selecționarea vectorului de stare se poate realiza într-o infinitate de moduri, adoptînd de fiecare dată acea reprezentare care este mai consistentă în informații în raport cu scopul particular al studiului. Numărul minim al mărimilor necesare pentru precizarea stării sistemului, și deci numărul minim al variabilelor de stare, determină ordinul sistemului. De remarcă că în condițiile existenței și unicității soluției sistemului de ecuații diferențiale (3) — ipoteză considerată realizată în continuare — determinarea stărilor la un moment dat t implică numai cunoașterea valorii numerice în momentul inițial t_0 , fără a preciza modul în care aceste mărimi au influențat starea sistemului în momentele anterioare lui t_0 . Așadar, prin cunoașterea stărilor actuale, istoria (trecutul) sistemului se poate ignora fără a prejudicia procesul de evaluare a comportării viitoare. În condițiile extinderii utilizării calculatoarelor numerice pentru analiza dinamicii proceselor se impune modelarea sistemului studiat în timp discret, în concordanță cu modul de reprezentare a mărimilor în echipamentul de prelucrare. Se asigură astfel implementarea directă, în timp, real, a algoritmilor de prelucrare (simulare, optimizare, conducere). O atenție deosebită se acordă sistemelor liniare discrete, în care timpul și variabilele utilizate în model au valori discrete. Intervalul de discretizare se alege suficient de mic, astfel încît pe durata lui variabilele utilizate să poată fi considerate constante. Mai precis, în intervalul $[t_k, t_{k+1}]$, variabilele x , u , v , y se aproximează cu valorile lor în momentul t_k . O reprezentare discretă echivalentă pentru sistemul reprezentat prin ecuațiile (2) are forma (pentru simplificare s-a notat $x(k) = x(t_{k+1})$ și similar pentru celelalte variabile)

$$\begin{aligned}x(k+1) &= f(k)x(k) + G(k)u(k) \\ y(k) &= H(k)x(k)\end{aligned}\quad (6)$$

Determinarea valorii coeficienților care apar în relațiile dintre variabile se poate realiza analitic sau experimental într-o etapă denumită identificarea parametrilor. Identificarea analitică se bazează pe cunoașterea legilor fizico-chimice care guvernează procesul respectiv și, în special, a legilor cantitative ce pot fi exprimate matematic. Identificarea experimentală se realizează prin prelucrarea datelor privind evoluția simultană a mărimilor de intrare și ieșire pe parcursul desfășurării procesului. Evaluarea experimentală a parametrilor modelelor este influențată de prezența perturbațiilor, care acționează asupra procesului astfel încît mărimile de ieșire constituie răspunsul acumulat al mărimilor de intrare și al perturbațiilor. Ca urmare, identificarea experimentală constă în estimarea optimă a parametrilor și stabilirea gra-

dului de încredere pe care-l prezintă acestea printr-o analiză statistică. Stabilirea dependenței mărimilor de ieșire $y(t)$ de mărimile de intrare $u(t)$ este realizabilă în cazul sistemelor liniare variabile descrise de relațiile (2), în cazul existenței soluției ecuației diferențiale (contribuția variabilelor de comandă și perturbațiilor a fost concentrată într-un vector unic $u(t)$):

$$x(t) = \Phi(t, t_0)x_0 + \int_{t_0}^t \Phi(t, \tau)B(\tau)u(\tau)d\tau \quad (7)$$

în care matricea $\Phi(t, t_0)$, numită matrice fundamentală, este soluția ecuației diferențiale:

$$\dot{\Phi}(t, t_0) = A(t)\Phi(t, t_0) \quad (8)$$

cu condiția inițială (I este matricea unitate):

$$\Phi(t_0, t_0) = I \quad (9)$$

Pentru sisteme liniare invariante (1) soluția ecuației diferențiale (7) devine:

$$x(t) = \Phi(t - t_0)x_0 + \int_{t_0}^t \Phi(t - \tau)B(\tau)u(\tau)d\tau \quad (10)$$

În cazul sistemelor discrete (6) se obține soluția:

$$x(k) = \Phi(k, 0)x_0 + \sum_{i=0}^{k-1} \Phi(k, i+1)G(i)u(i) \quad (11)$$

Modelul matematic corespunzător unui proces dat trebuie să răspundă unor cerințe structurale, concretizate în teoria sistemelor prin conceptele de observabilitate și controlabilitate. Noțiunea de controlabilitate desemnează existența unui vector de comandă capabil să realizeze, într-un timp finit, tranziția sistemului între două stări distincte sau, altfel formulat, structura sistemului este astfel încât vectorul de comandă controlează toate variabilele de stare. Sistemul variant (2) este complet controlabil, dacă pentru oricare două stări $x(t_0)$ și $x(t_1)$ și orice momente t_0 și t_1 există o comandă $u(t)$ care asigură trecerea sistemului din starea $x(t_0)$ în starea $x(t_1)$, în timpul finit $t_1 - t_0$. Analitic, un sistem liniar variant este complet controlabil dacă rangul matricei de controlabilitate:

$$M_c = [B; AB; \dots; A^{n-1}B] \quad (12)$$

este egal cu ordinul n al sistemului.

Observabilitatea definește posibilitatea determinării stării procesului, într-un anumit moment, din măsurători efectuate asupra mărimilor de ieșire. Sistemul este observabil pe un interval $[t_0, t_1]$ dacă starea inițială $x(t_0)$ poate fi determinată univoc din măsurătorile $y(t)$, obținute în intervalul considerat; dacă orice stare intermediară poate fi dedusă în condițiile specificate, sistemul se numește complet observabil. Un sistem liniar variant este complet observabil dacă rangul matricei de observabilitate (indicele T indică transpusa matricei):

$$M_o = [C^T; A^T C^T; \dots; (A^T)^{n-1} C^T] \quad (13)$$

este egal cu ordinul n al sistemului. Relații similare se pot obține pentru sistemele continue invariante și pentru sistemele discrete. O altă proprietate calitativă asociată comportării dinamice a proceselor o reprezintă stabilitatea. Sistemul liniar variant (2) este asimptotic stabil dacă

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Phi(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} e^{At} = 0 \quad (14)$$

Testarea stabilității sistemelor liniare variabile este posibilă prin analizarea valorilor proprii ale matricei A ; sistemul este asimptotic stabil dacă și numai dacă valorile proprii ale matricei A au toate partea reală negativă. Pentru sisteme neliniare analiza stabilității este mult mai complicată, dar esențială în înțelegerea comportării proceselor. Modelul sau modelele elaborate pentru descrierea evoluției unui proces sînt supuse validării în vederea regăsirii în model a comportării sistemului real în condițiile determinate de obiectivele analizei. Validarea se efectuează prin stabilirea cantitativă sau calitativă a îndeplinirii unor criterii. Criteriul non-contradicției necesită ca comportarea în ansamblu a modelului să nu fie în contradicție cu aceea a sistemului real. Îndeplinirea lui se testează încă din stadiul experimental, eventualele neconcordanțe semnalate putînd să conducă la reformularea modelului sau la reluarea analizei. Dacă criteriul anterior este asociat unei verificări a comportării generale, de ansamblu a modelării, criteriile de comportare presupun o verificare de detaliu a comportării acestuia; cu ajutorul acestora se pot evidenția prezența unor oscilații, eventuale decalaje între variabile, comportarea la diverși stimuli etc. Cu ajutorul modelului stabilit se pot studia: influența modificărilor în structura sistemului asupra comportării acestuia, influența evoluției comenzilor și a stărilor sistemului asupra ieșirilor acestuia, efectul schimbării unor parametri sau al modificării condițiilor inițiale asupra comportării sistemului. În vederea limitării situațiilor simulate este esențială formularea ipotezelor de lucru în scopul orientării și planificării experimentelor în mod rațional. În practică, un model de simulare se identifică cu un program de calcul care poate fi ușor analizat, executat în condiții diverse (ceea ce nu este cazul cu procesul simulat), fiind mai suplu și mai puțin costisitor decît prin experimentarea procesului. Prin extinderea utilizării calculatoarelor de proces, pentru supravegherea, reglarea și optimizarea proceselor studiul dinamicii se dovedește deosebit de util pentru adaptarea algoritmilor de conducere la condițiile particulare de evoluție a procesului examinat.

Bibl.: Tertîșco, M., Stoica, P., *Identificarea și estimarea parametrilor sistemelor*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1980; Belea, C., *Teoria sistemelor. Sisteme neliniare*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1985; Ionescu, V., *Teoria sistemelor. Sisteme liniare*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1985; Mihail, R., Grozeanu, I., *Estimarea secvențială aplicată sistemelor chimice*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1986; Sima, V., Varga, A., *Practica optimizării asistate de calculator*, Ed. Tehnică, București, 1986; Tertîșco, M., Stoica, P., Popescu, Th., *Identificarea asistată de calculator a sistemelor*, Ed. Tehnică, 1987.

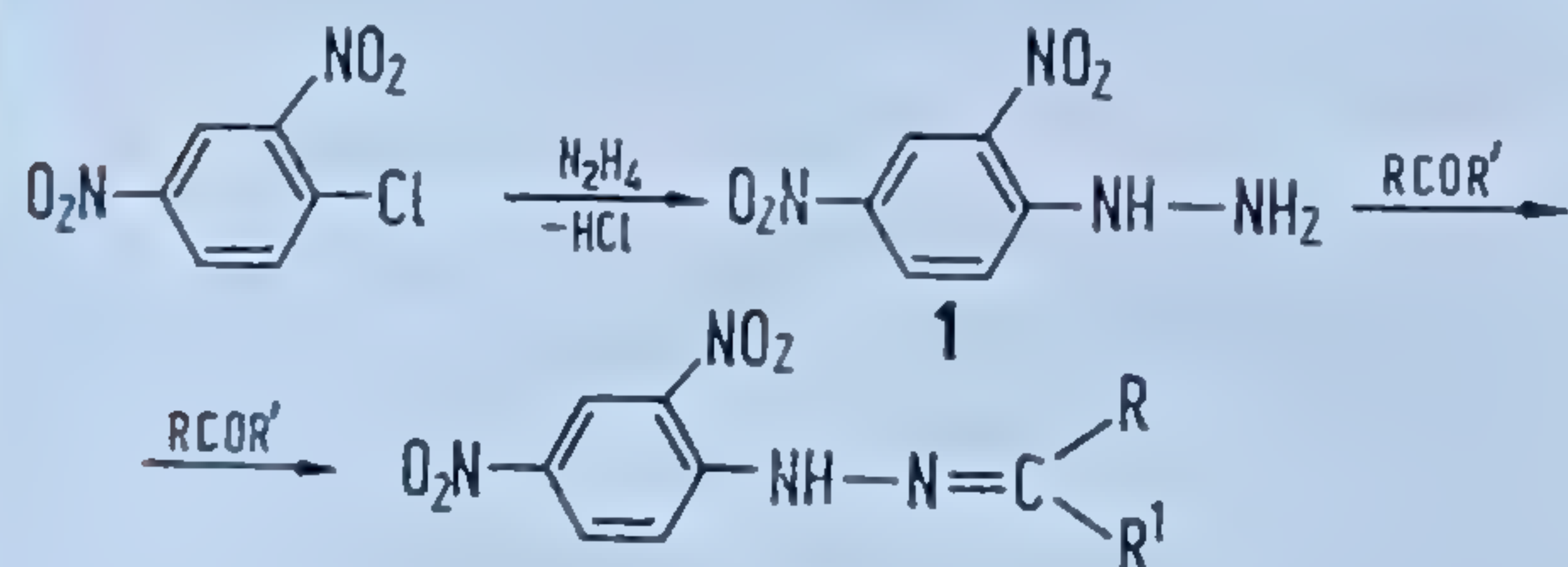
DINAMITE, explozivi detonanți, obținuți prin absorbția trinitratului de glicerină (nitroglicerinei) într-un material poros. D. este mai stabilă și mai ușor de manipulat decît nitroglicerina. Alfred Nobel, în 1867, a obținut prima d. prin absorbția nitroglicerinei în kieselgur. Astfel de d. în absorbant inert (25%) nu se mai fabrică astăzi. D. moderne, așa-numitele d. mixte, folosesc un absorbant activ format dintr-un amestec de materiale carburante (făină de lemn, făină de cereale) și materiale comburante (azotat de sodiu, azotat de calciu). Acesta arde și el în momentul exploziei, crescînd puterea d. Pentru înlăturarea d. se poate folosi azotatul de amoniu, exploziv și el, care înlocuiește o parte din absorbant și o parte din nitroglicerină. În compoziția d. mai intră materiale antigel (dinitrat de etilenglicol), materiale bazice (oxid de magneziu, carbonat de calciu)—care au rolul de a neutraliza oxizii de azot rezultați în urma exploziei—și uneori coloranți (Fe_2O_3). Există numeroase compoziții de d. adaptate celor mai variate condiții de lucru (compoziția citorva d. tipice este dată în tabelul 1). Cantitatea de nitroglicerină poate varia de la 20% la 80% în funcție de puterea necesară. Adăugarea de nitroceluloză (gelatinizant) în nitroglicerină permite folosirea d. în locuri umede. Pentru lucrul în minele de

Tabelul 1

Dinamita	Nitro-glicerină	NaNO ₂	Compoziția (% gr.)				
			NH ₄ NO ₃	NaCl	Nitro-celuloză	Combu-rante	Alte adaosuri
Dinamite mixte	40	44				14	2
Dinamite mixte	14	33	36			12	1
Gelatină explozivă	92				7		1
Dinamita anti-gri-zutoasă	9	5	65	10		10	1

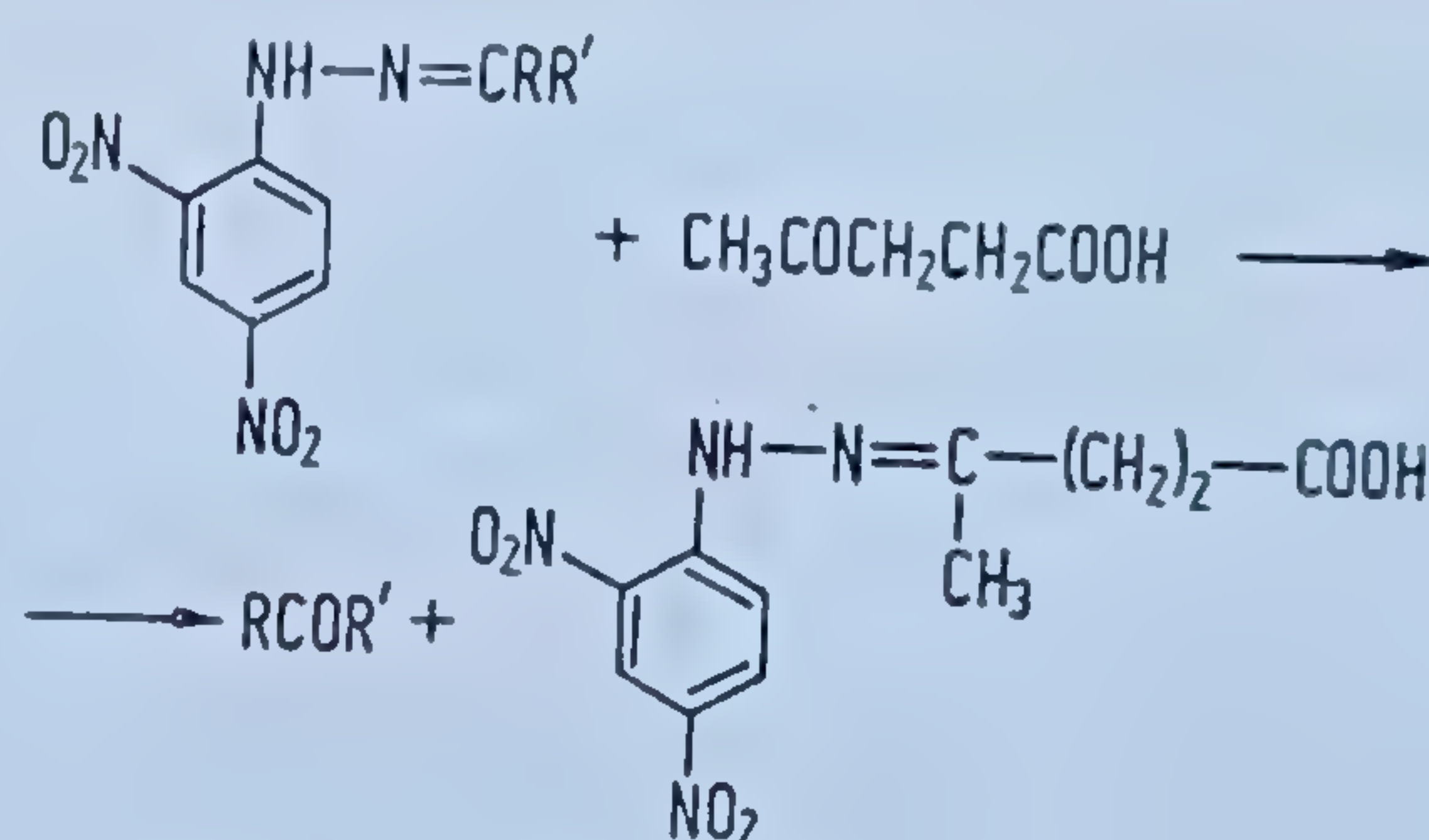
cărbuni sînt necesare d. care prin explozie nu aprind amestecurile explozive de metan și aer (grizu) sau praf de cărbune și aer. Aceste d. (antigrizutoase) conțin clorură de sodiu. Prin înlocuirea unei părți din absorbantul activ cu un gelatinizant activ, nitroceluloza, se obțin d. gelatinoase care pot fi folosite și la lucrul sub apă. Prin înlocuirea totală a absorbantului activ cu gelatinizant activ (7–12% nitroceluloză) se obține cea mai puternică d., gelatina explozivă (A. Nobel, 1875).

2,4-DINITROFENILHIDRAZONĂ, masa mol. 198,14, 1, cristale portocalii, p.t. 200°C (cu descompunere), solubilă în etanol, metanol, acid acetic, cloroform. Se recrystalizează din *n*-butanol; se mai pot folosi pentru recrystalizare tetralina, piridina sau 1,4-dioxanul (în ultimul caz se folosesc 10 ml dioxan pentru fiecare gram de produs). Se prepară refluxind timp de o oră cloro-2,4-dinitrobenzen cu hidrazină în etanol apos, în prezența acetatului de sodiu (randament 85%) :



Prin reacția cu aldehide sau cetone, în prezență de acid sulfuric drept catalizator, în soluție apoasă, alcoolică sau acetică, se obțin 2,4-d. cristalizate, cu puncte de topire caracteristice, ce servesc pentru identificarea și caracterizarea compușilor carbonilici. Amestecurile de 2,4-d. se separă ușor prin cromatografie pe coloană, pe strat subțire sau pe hirtie, grație culorii produșilor: derivații alifatici saturați sînt galbeni, cei α,β -nesaturați sînt roșii portocalii, cei provenind de la cetone aromatice conjugate sînt roșii. Poziția și intensitatea maximumului de absorbție din vizibil se poate corela cu structura compușilor carbonilici (v. tabelul de mai jos). În soluție alcalină, 2,4-d. dau colorații violet. Maximele de absorbție ce produc

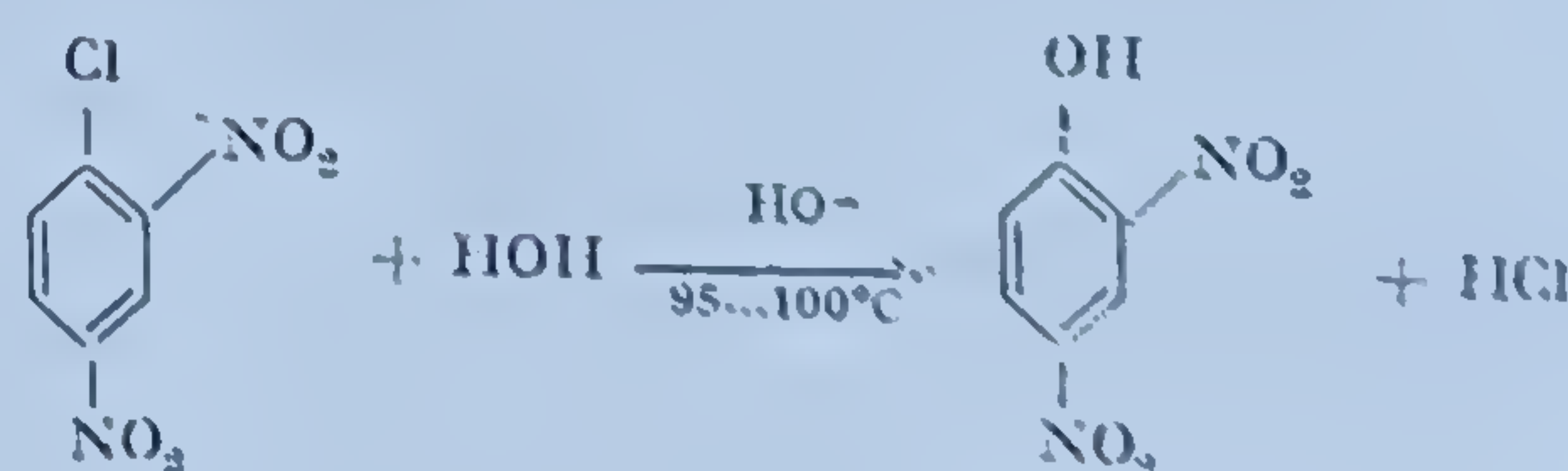
aceste colorații sînt de asemenea redate în tabel. Banda de extincție joasă ($\epsilon = 10\,000$) de la 520–530 nm dispăre în 60–90 min la aldehide, dar nu la cetone. Pentru regenerarea compușilor carbonilici după separare/identificare, se recomandă tratarea 2,4-d. cu acid levulic:



O altă metodă folosește hidroliza în prezența acidului formic și carbonatului cupric. S-au semnalat în anumite cazuri izolarea a două forme izomere ale 2,4-d., identificate ca stereoizomeri E/Z prin spectrometrie ¹H-RMN.

DINITROFENOLI, C₆H₄N₂O₅, masa mol. 184,11, produși de nitrare a fenolului, solizi, colorați în galben, solubili în alcalii. Au caracter acid mai pronunțat decît fenolul și nitrofenolii datorită cumularii efectelor grupelor nitro, electrono-atrăgătoare. După poziția relativă a substituenților se disting 6 izomeri ce au proprietățile fizice prezentate în tabelul 1 (p. 192).

Dintre toți d., 2,4-d. este cel mai utilizat. El se prepară cu randamente mari prin hidroliza alcalină (hidroxid sau carbonat de sodiu) a 2,4-dinitroclorobenzenului:



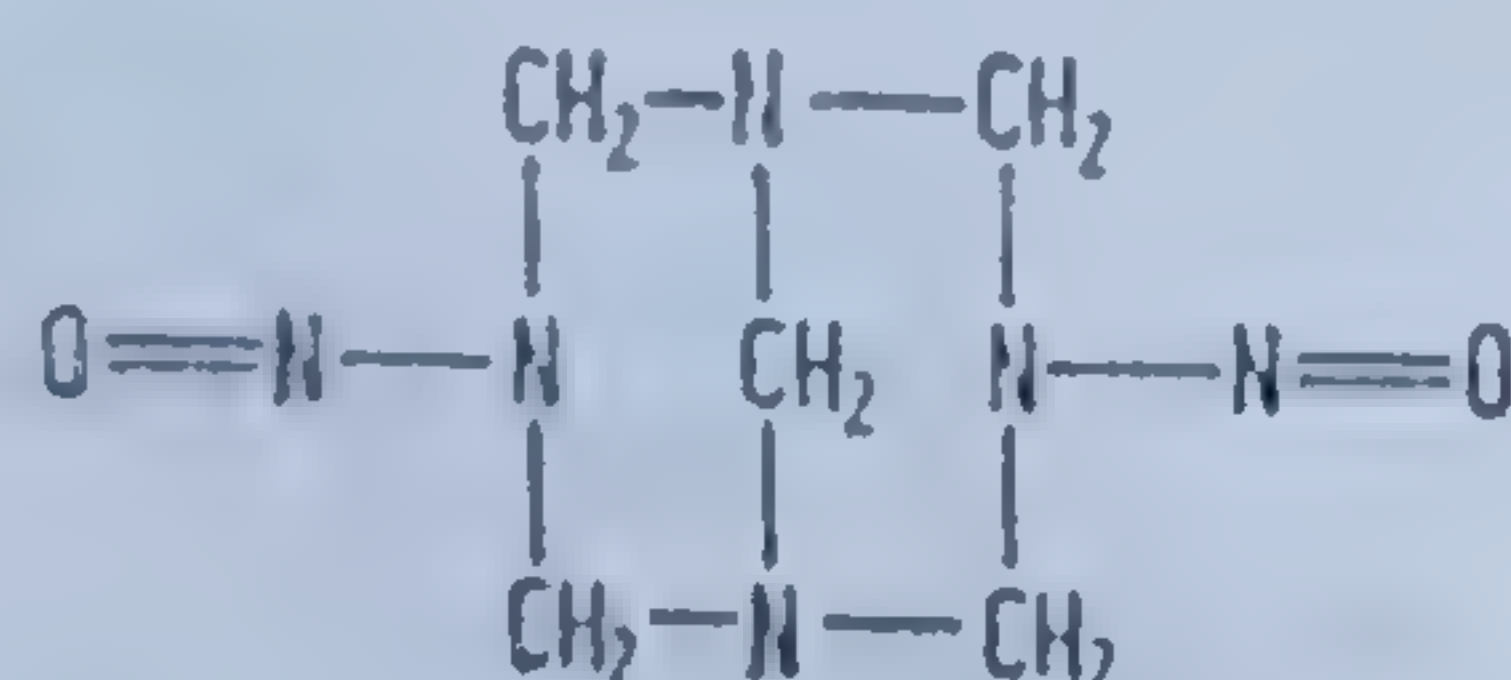
2,4-Dinitrofenilhidrazona	Etanol neutru		Etanol alcalin		
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$
Aldehide alifatic	354–357	(21–23000)	426–435	515–523	270–274
Cetone alifatic	364–365	(22–24000)	430–440	526–532	
Aldehide + cetone α,β -nesaturate	368–385	(24–28000)	452–459	250	
Aldehide aromatice	380–390	(20–30000)	462–480		
Cetone aromatice	376–385	(30–38000)	458–464		

Tabelul 1

Dinitrofenol	Punct topire, °C	Constantă de aciditate, K_a (25°C)	Solubilitate
2,3-Dinitrofenol	144,5	$1,3 \cdot 10^{-5}$	foarte solubil în eter, etanol
2,4-Dinitrofenol	113	$1,2 \cdot 10^{-4}$	foarte solubil în eter, cloro- form, benzen, 5% în apă (100°C)
2,5-Dinitrofenol	108	$0,5 \cdot 10^{-5}$	solubil în eter, etanol (cald)
2,6-Dinitrofenol	63...64	$1,7 \cdot 10^{-4}$	solubil în eter, cloroform, ben- zen, etanol (cald)
3,4-Dinitrofenol	134	$4,3 \cdot 10^{-6}$	solubil în etanol, eter
3,5-Dinitrofenol	126	$2,1 \cdot 10^{-7}$	solubil în eter, etanol, cloro- form, benzen

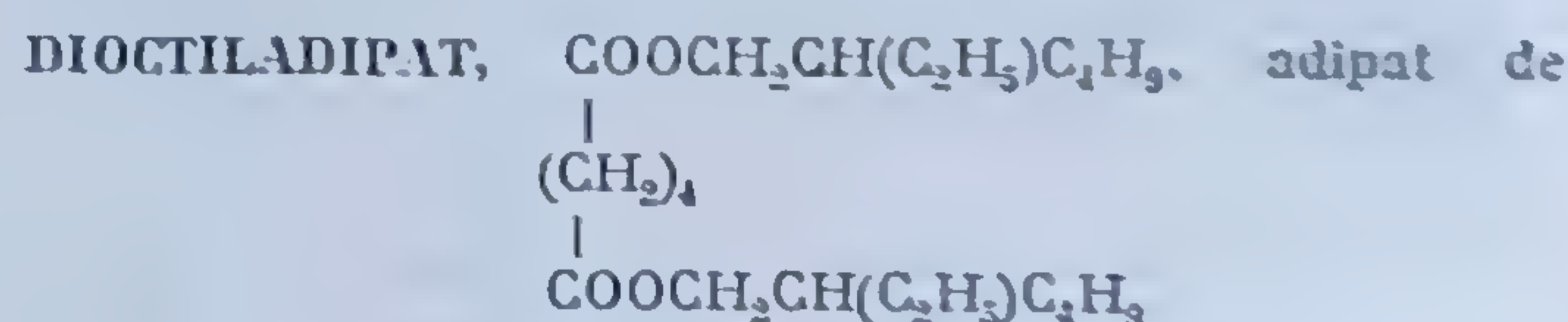
sau prin nitrarea directă a fenolului, când rezultă ca produs secundar și 2,6-d. Se obține 2,4-d. și prin oxinitrarea benzenului cu tetraoxid de azot sau acid azotic în prezența azotatului de mercur. Oxidarea *m*-dinitrobenzenului cu fericianură de potasiu sau cu oleum 30% la 140...150°C conduce, de asemenea, la 2,4-d. și a 2,6-d., ca produs secundar. Prin nitrarea *m*-nitrofenolului se obțin 2,3-d., 3,4-d. și 2,5-d. Prin hidroliza acido a 3,5-dinitroanisolului obținut din 1,3,5-trinitrobenzen prin metanoliză cu metoxid de sodiu în metanol se prepară 3,5-d. Proprietățile chimice ale d. sunt determinate de grupările funcționale. Gruparea nitro din poziția 2 este cea mai reactivă. Prin reducere cu sulfură de sodiu sau amoniu 2,4-d. trece în 2-amino-4-nitrofenol, important ca revelator și intermediar în industria coloranților. Prin reaucerea cu staniu și acid clorhidric se obține 2,4-diaminofenolul, utilizat ca revelator în fotografie sub numele de amidol. Prin încălzirea 2,4-d. cu soluție de polisulfură de sodiu (Na_2S_5) la 110°C se obține colorantul negru de sulf T (negru de sulf 1 C.I. 53185). Derivați alchilați ai d. sunt substanțe cu acțiune acaricidă și fungicidă. Dintre acestea importanță deosebită prezintă 4,6-dinitro-2-*sec*-butilfenolul (Dibutox, Dinoseb) și 2-metil-4,6-dinitrofenolul (DNOC). Esterii dinitroalchilfenolilor, în special cei proveniți de la acizi α,β -nesaturați, au acțiune similară și sunt utilizați și ca erbicide de contact. În acest scop se folosesc crotonații izooctil-2,4- și 2,6-dinitrofenolilor (Dinocap, Karathen), izobutiratul de 4,6-dinitro-2-*sec*-butilfenil (Dinobutan) și acetatul de 2,4-dinitro-6-*terț*-butilfenil (Dinoseb acetat). D. se pot utiliza și ca explozivi sau detonatori. De asemenea, d. se folosesc în chimia analitică la determinări colorimetrice de pH. D. sunt compuși cu toxicitate mare. Dintre ei 2,4-d. are o acțiune rapidă asupra sistemului nervos central, nervului optic și pielii. Concentrația maximă admisă este 4 mg/m³; la 40 mg/m³ apare intoxicația acută.

DINITROZOPENTAMETILENTETRAMINĂ, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2$,
masă mol. 186,17



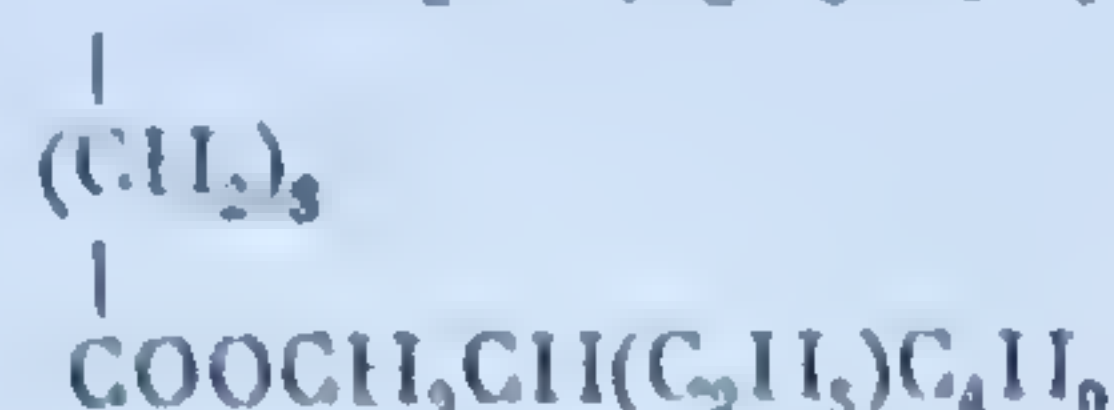
cristale aciculare galben pal, se topește cu descompunere la 207°C, solubilă în dimetilformamidă și dimetilsulfid, insolubilă în apă, alcooli, hidrocarburi. Se obține prin tratarea unei soluții de amoniac și formaldehidă (raport molar 2:3) cu nitrit de sodiu, în prezența de acid acetic, sau prin trata-

rea unei soluții răcite de nitrit de sodiu și hexametilentetramină cu un acid (randament 75—79%). Deoarece se descompune termic cu degajare de azot se folosește din 1947 la fabricarea articolelor din cauciuc poros ca agent de gonflare, care nu pătează și nu decolorează. Pentru a-i cobori temperatura de descompunere între temperatura de curgere și cea de vulcanizare se adaugă promotori: acizi (acid salicilic, acid italic, acizi sulfonici), baze (uree) sau neutri (glicoli). Produsele comerciale sunt diluate cu silice neranfinsantă sau argile neutre, pentru scăderea inflamabilității. Conțin 42% d. (Opex 40, Unicel ND) sau 50% d. (Unicel NDX, Vulacel RN).



bis (2-etilhexil). Sinteza d. este ușor accesibilă prin metodele generale de obținere a esterilor, respectiv diesterilor acizilor alifatici (v. Esteri). Principalele proprietăți fizice ce determină utilizarea sunt: d_{20}^{20} 0,927, n_D^{25} 1,4472, p.f. 41°C (101,3 kPa) și 214°C (0,67 kPa), p. cong. sub -70°C, punct de inflamabilitate 206°C (cupa Cleveland), temperatura de autoaprindere 377°C (ASTM D - 2155), indice de culoare max. 20 (pe scara Pt-Co). D-1 în amestec cu diferiți polimeri prezintă compatibilități diferite. Astfel, este compatibil cu acetobutirat de celuloză, nitrat de celuloză, etilceluloză, polistiren și, mai ales, cu clorură de polivinil. Este parțial compatibil cu acetat de celuloză, polimetacrilat de metil, acetat de polivinil și polivinilbutiral. Compatibilitățile maxime ale d.-1 exprimate în phr ce exprimă cifrele de selectivitate sunt următoarele: clorură de polivinil 75, clorura de poliviniliden 15, polistiren 100, etilceluloză 100, nitrat de celuloză 35, acetobutirat de celuloză 25, clorocauciuc și neopren 100, rășini acrilice 15, poliamide 25, rășini fenolice 25, rășini alchidice 50, poliuretan 15, cauciuc nitrilic 40. Amestecurile de d. cu clorură de polivinil (plastisoli) prezintă temperaturi relative de topire: cea 111°C, temperatură minimă de curgere de pe placă: cea 120°C, temperatura la care amestecul devine limpede: 144°C, pierderi de d. prin volatilitate: 13,9% (pentru placa de 1 mm grosime ASTM D - 1203-67), pierderi la extracție cu apă: 0,10%, pierderi la extracție cu petrol: minim 70%. D-1 este utilizat, în principal, ca plastifiant pentru clorură de polivinil, pentru a-i îmbunătăți flexibilitatea la temperaturi scăzute; de asemenea, ca adaos la lubrifianți ce urmează a funcționa în condiții de temperatură ridicată. Se produce în mod curent la Combinatul Chimic „Solventul” Timișoara, alături de o gamă largă de tipuri de plastifianți necesari, în principal, în prelucrarea maselor plastice.

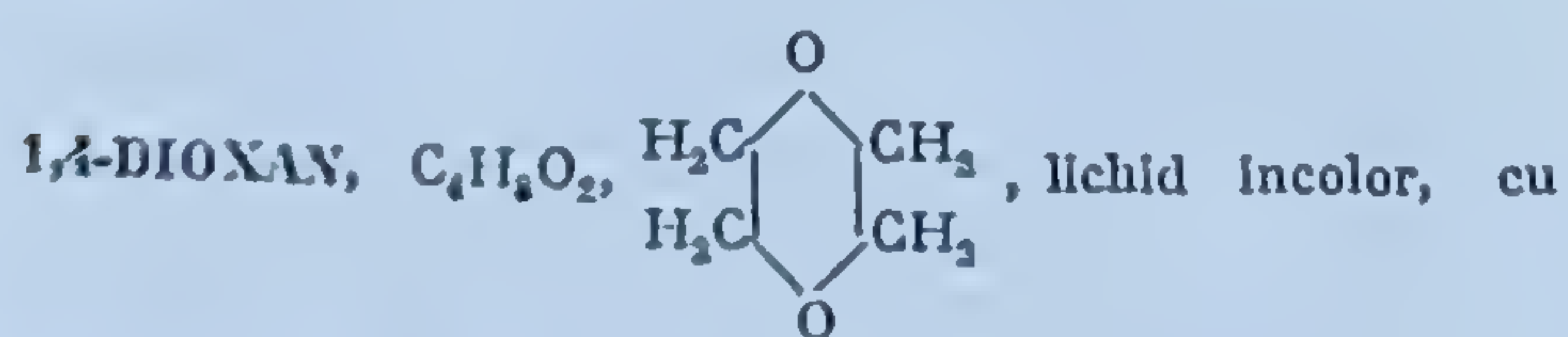
DIOCTILSEBACAT, $\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$, sebacat de



8is (2-etilhexil). Sinteza d. este ușor accesibilă prin metodele generale de obținere a esterilor, respectiv diesterilor acizilor alifatici (v. Esteri). Principalele proprietăți fizice sînt: d_{20}^{25} 0,911, p.f. 256°C (0,06 kPa), p. cong. -48°C , n_D^{20} 1,451–1,452, insolubil în apă. D. în amestec cu diferiți polimeri prezintă compatibilități diferite; astfel este compatibil cu nitrat de celuloză, etilceluloză, polimetilmetacrilat, polistiren, clorură de vinil și este parțial compatibil cu acetobutirat de celuloză și acetat de polivinil și polivinilbutiral. Amestecurile de d. cu clorură de polivinil prezintă temperaturi relative de topire: cca 125°C , temperatură minimă de curgere de pe placă: cca 152°C , temperatura la care amestecul devine limpede: 155°C , pierderi de d. prin volatilitate: 4,2% (pentru placa de 1 mm grosime ASTM D-1203–67), pierderi la extracție cu apă: 0,02%, pierderi la extracție cu petrol: 70%. D. este utilizat ca plastifiant pentru clorura de polivinil; ca adaos la lubrifiantii ce urmează a funcționa în condiții de temperaturi ridicate.

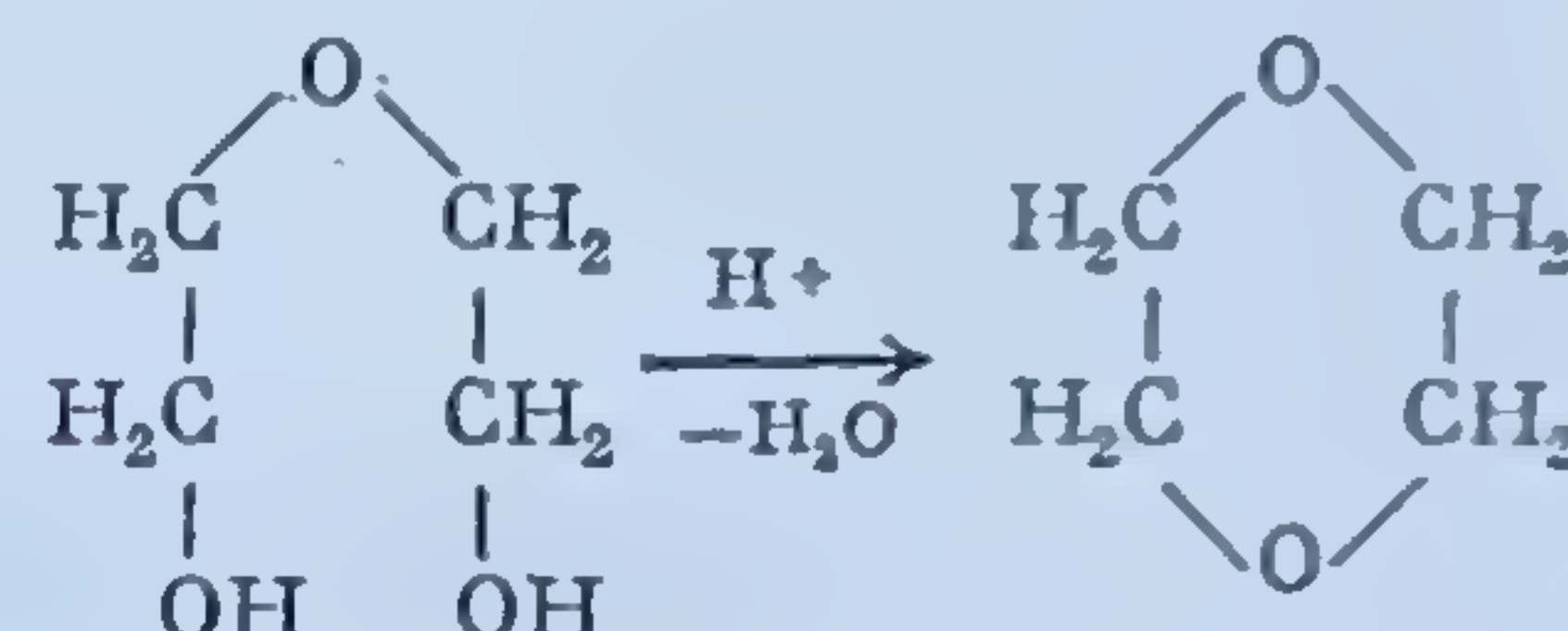
DIOLI v. ALCOOLI

DIOPTAZ, silicat cu radicali anionici inelari $\text{Cu}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mineral relativ rar întâlnit în zăcămintele de cupru, cu compoziție CuO 50,5%, SiO_2 38,1% și apă 11,4%. De obicei nu conține impurități în afară de mici cantități de Fe_2O_3 0–0,2%. I s-a atribuit numele de d. deoarece uneori clivajul se poate vedea prin transparență. D. prezintă cristale trigonale, clasa romboedrică, avînd o structură inelară a anionilor complecși, care formează inele cu șase grupe tetraedrice $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, moleculele de apă fiind situate în canalele inelelor. De obicei, cristalele formează coloane scurte și ascuțite. Desori se întîlnesc și cruste de cristale în geode de formă neregulată. Culoarea d. este verde ca smaracul, urma verde, luciul sticlos, transparent sau translucid, casant, duritate 5, d 3,28–3,35 și clivaj perfect după fața de romboedru (1011). Prin încălzire nu se topește, însă în flacără oxidantă se innegrește, iar în flacără reducătoare se înroșește, colorînd flacăra în verde. Încălzit în prezență de carbonat de sodiu dă o globulă de cupru metalic. Se descompune sub acțiunea acizilor clorhidric sau azotic, separînd un gel de silice. Varietățile limpezi se utilizează ca pietre semiprețioase. D. s-a format în decursul proceselor de alterare a zăcămintelor de cupru. În asociație cu d. se găsesc minerale importante se găsesc în Congo, Chile și U.R.S.S. (Cazakhstanul Central).
Sin. *Așiril*.



miros slab eteric cu proprietăți de solvatare foarte bune, miscibil în orice proporție cu apa și cu mulți solvenți organici uzuali. D. formează amestecuri azeotrope: cu apă 19,4% p.f. $87,82^\circ\text{C}$; cu alcool 90,7% p.f. $78,13^\circ\text{C}$; p.t. $101,32^\circ\text{C}$; tensiune de vapor la 20°C 41,3 mbar; p. t. $11,6^\circ\text{C}$; d_4^{20} 1,0336; viscozitate dinamică la 20°C 1,32 mPa·s; tensiune superficială $3,32 \text{ Nm}^{-1}$; indice de refracție (n_D^{20}) 1,4224; căldură specifică la 20°C $173,73 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$; căldură de topire $141,5 \text{ kJ/kg}$; constantă erioscopică $4,03 \text{ kmol/kg}$; punct de inflamabilitate $+11^\circ\text{C}$; limita inferioară de explozie 1,9% vol.; punct superior de explozie 22,5% vol.; d. este un eter ciclic foarte stabil, deschiderea de ciclu nefiind posibilă decât cu acizi tari la temperaturi ridicate. Clorul se sub-

stituit în d. (la $-40 \dots 160^\circ\text{C}$), rezultînd, funcție de temperatură, 2,5-diclorodioxan pînă la octaclordioxan, compuși care nu au importanță pentru scopuri industriale. O proprietate deosebită a d. o constituie capacitatea sa de a da combinații de adiție cu mulți compuși organici și anorganici, cum ar fi halogeni, acizi, anhidride acide, săruri metalice și compuși organo-metalici, legăturile realizîndu-se prin acțiuni van der Waals, prin acțiuni de donor–acceptor, prin intermediul structurilor de oxoni sau prin legături de H. Astfel, aductul cu $\text{SO}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{SO}_3)$ este un mijloc blînd de sulfurare, iar aductul cu $\text{BF}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{BF}_3)$ este cunoscut pentru efectele sale catalitice. În contact cu aerul d. formează peroxizi, a căror formare poate fi inhibată prin adaos de stabilizatori ca hidrochinonă și 2,6-di-*terf*-butil-crezol. Purificarea d. de peroxizi se face prin distilare, după tratarea prealabilă cu agenți de reducere (de exemplu SnCl_2 și FeCl_2) sau prin absorbție pe alumina activată. Sinteza d. la scară productivă are loc prin ciclizarea catalizată de acizi a glicolilor, în special dietilenglicol, la 160°C



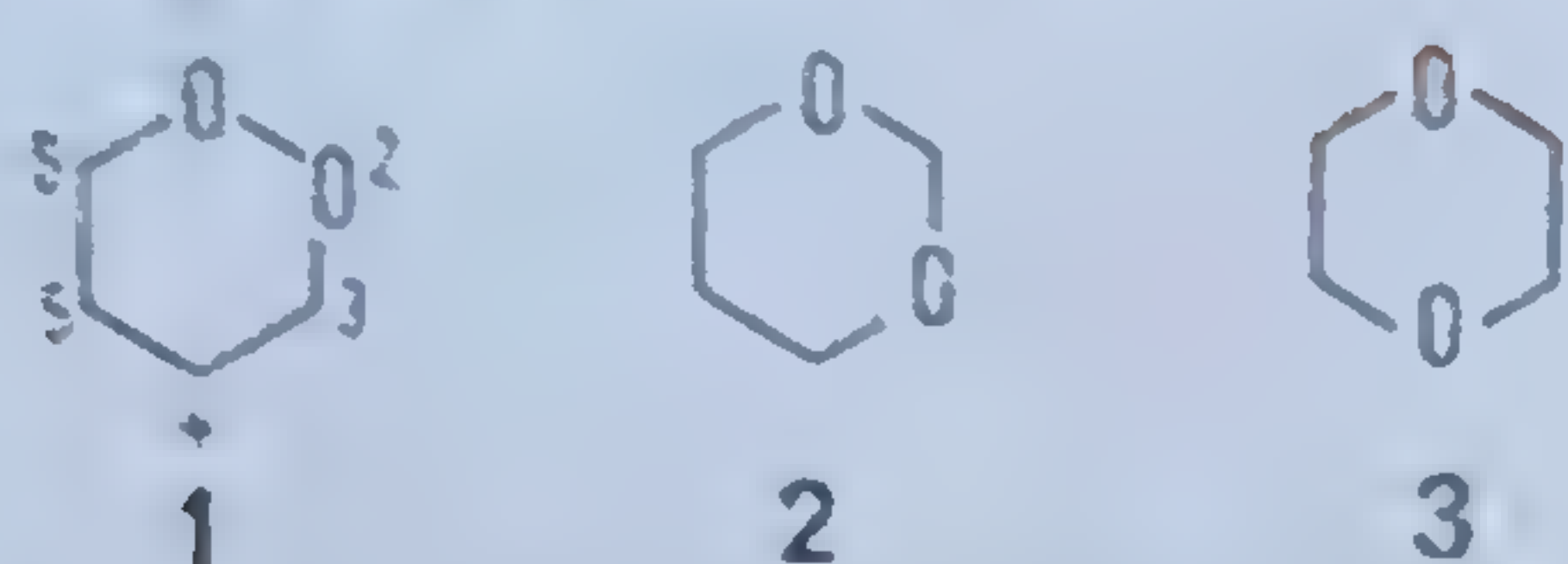
sub presiune (250–1100 mbar). Catalizatorii pot fi H_2SO_4 , H_3PO_4 , acid toluensulfonic, bisulfat de sodiu, precum și schimbători de ioni acizi; randamentul reacției este de pînă la 90%. Ca materie primă, în afară de dietilenglicol, sînt utilizați: monoetilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoli, glicol, poliglicoleteri. D. brut, obținut prin sinteză, conține pe lîngă apă, în cantități variabile și 2-metil-1,3-dioxolan, acetaldehidă și glicol provenite dintr-o reacție secundară a dioxanului cu acidul sulfuric.

Îndepărtarea apei este dificilă din cauza formării de azeotrop. Eliminarea apei se realizează prin antrenare cu benzen sau distilare extractivă. Eliminarea 2-metil-1,3-dioxolanului se face prin fierbere în mediu acid, descompunîndu-se în glicol și acetaldehidă, care se separă prin distilare. Îndepărtarea în cea mai mare parte a apei se face prin tratare cu săruri NaCl , CaCl_2 sau NaOH , ca atare, sau cu soluțiile concentrate ale acestora (de exemplu sol. NaOH 27%); pe această cale se îndepărtează apa pînă la un conținut de max. 2%. Produsul cu 2% apă se supune unei distilări, colectîndu-se produsele secundare, d. pur, în reziduu rămînînd monoetilenglicol. D. se păstrează sub pernă de azot, pentru a împiedica formarea de peroxizi. Producători: BASF (R. F. Germania), DOW CHEMICAL (Olanda), UGINE-KUHLMANN (Franța). Ca limită admisibilă maximă s-a stabilit 150 mg/m^3 la o emisie de 3 kg/h în fabricație. Pentru scopuri industriale d. trebuie să se încadreze în următoarele limite de calitate: interval de fierbere $100 \dots 102,5^\circ\text{C}$, conținut de umiditate % max. 0,1; conținut de peroxizi (iodometric), ppm max. 10, 1,0325–1,0335, indice de refracție $1,4218 \dots 1,4224$, p. t. $^\circ\text{C}$ min. 11,5, puritate (gaz cromatografic) % min. 99,5. 1,4-D. se utilizează în principal ca solvent în numeroase procese chimice; d. dizolvă foarte bine acetil-celuloza, eterii celulozei și clorocelulul. De asemenea, se utilizează pentru extracția diferitelor principii active din plante sau organe animale. 1,4-D. de înaltă puritate se utilizează ca reactiv în industria foto și în analize fizico-chimice speciale. În țara noastră, d. se produce ca reactiv de înaltă puritate, cît și tehnic după un procedeu propriu, la Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice Săvinești, utilizînd ca materii prime etilenglicol și etilencarbonat.

DIOXANI (dioxaceloheptani) heterociclii saturați cu inel de șase atomi dintre care doi de oxigen și patru de carbon. După poziția relativă a celor doi atomi de oxigen se disting

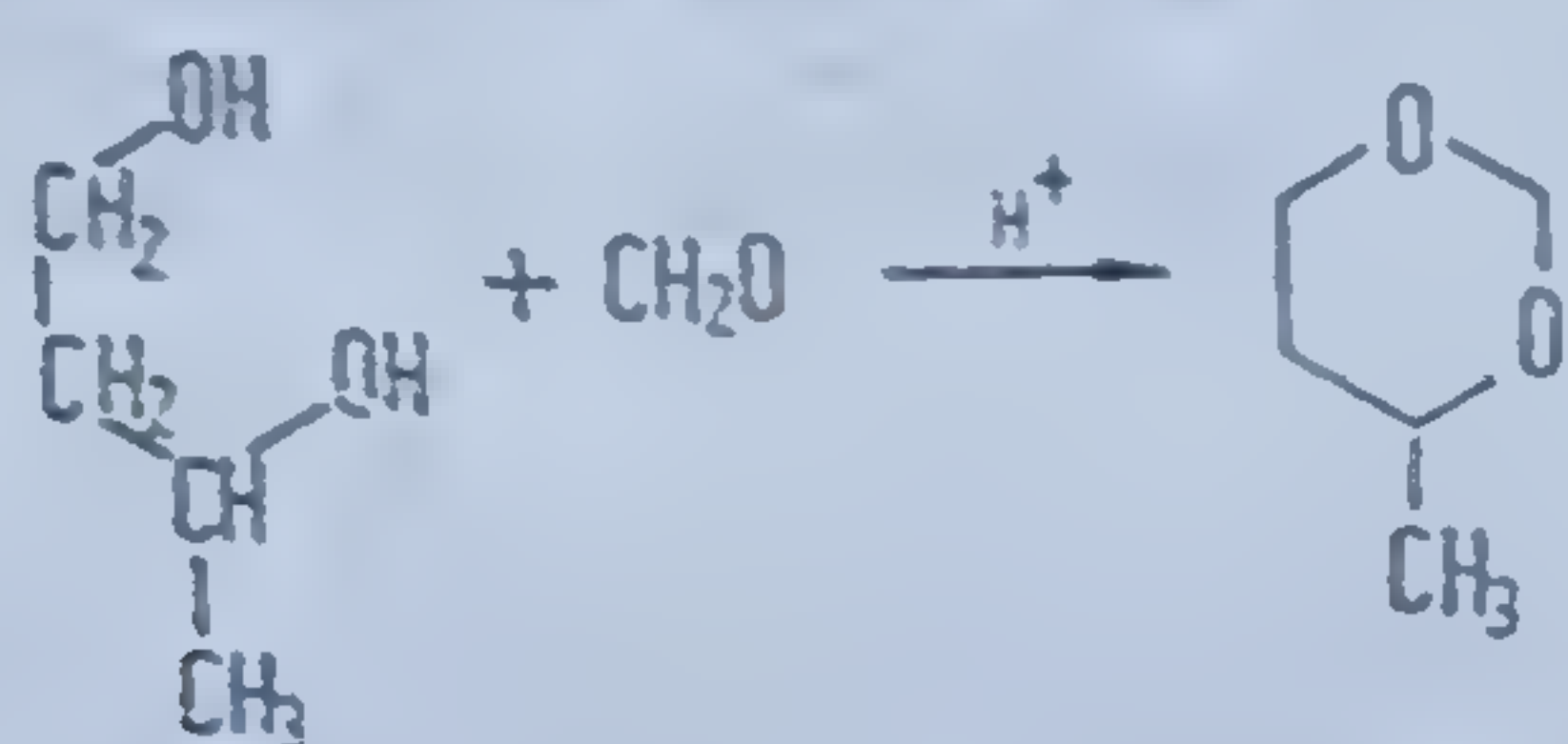
DIOXANI

1,2-d. (1), 1,3-d. (2) și 1,4-d. (3)

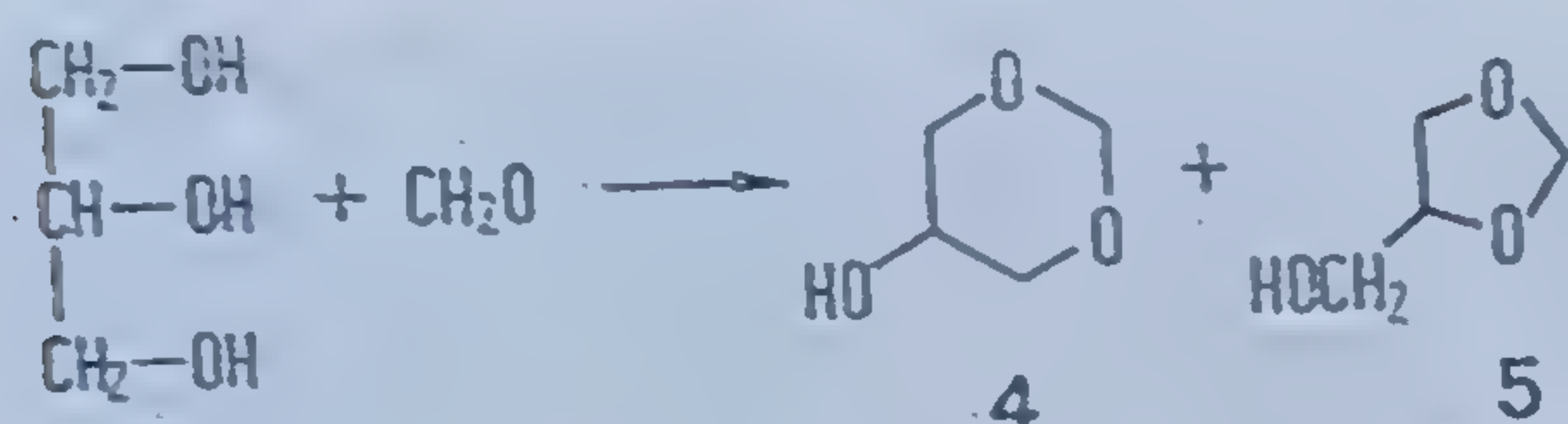


1,2-D. sînt peroxizi ciclici puțin studiați. Mai importanți sînt 1,3-d. și 1,4-d.

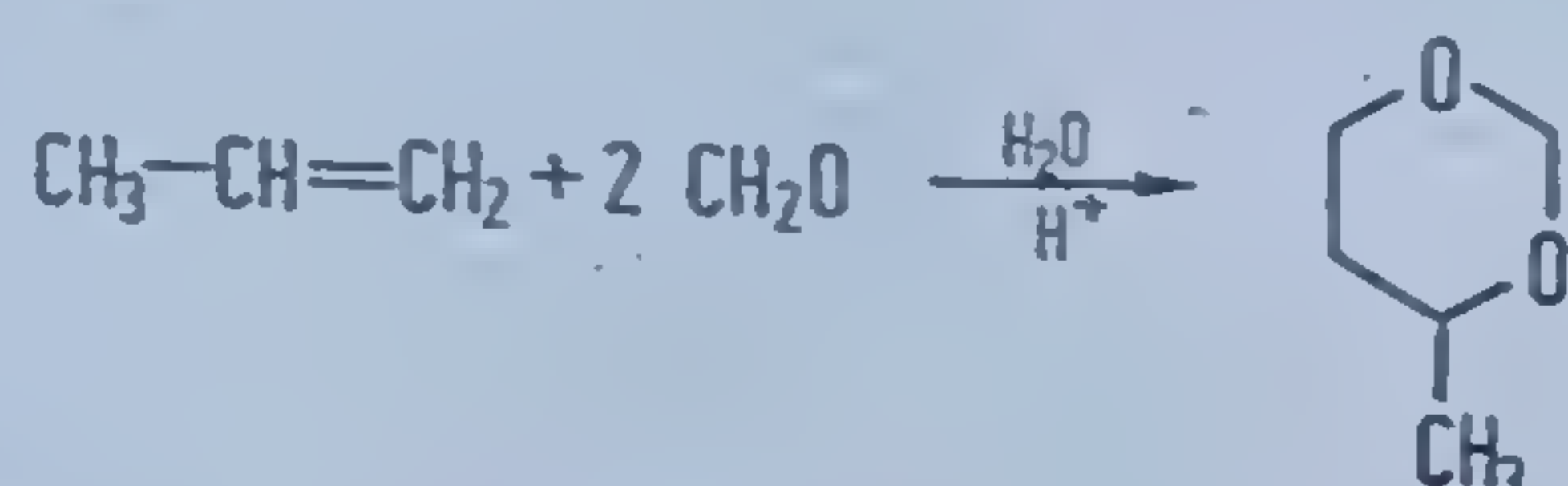
1,3-Dioxanli sînt acetali sau cetali ciclici ai 1,3-dioliilor. Se obțin prin reacția alchidelor sau cetonelor cu 1,3-dioli, în prezența unui catalizator acid. Astfel, din 1,3-butandiol și aldehydă formică se obține 4-metil-1,3-d.:



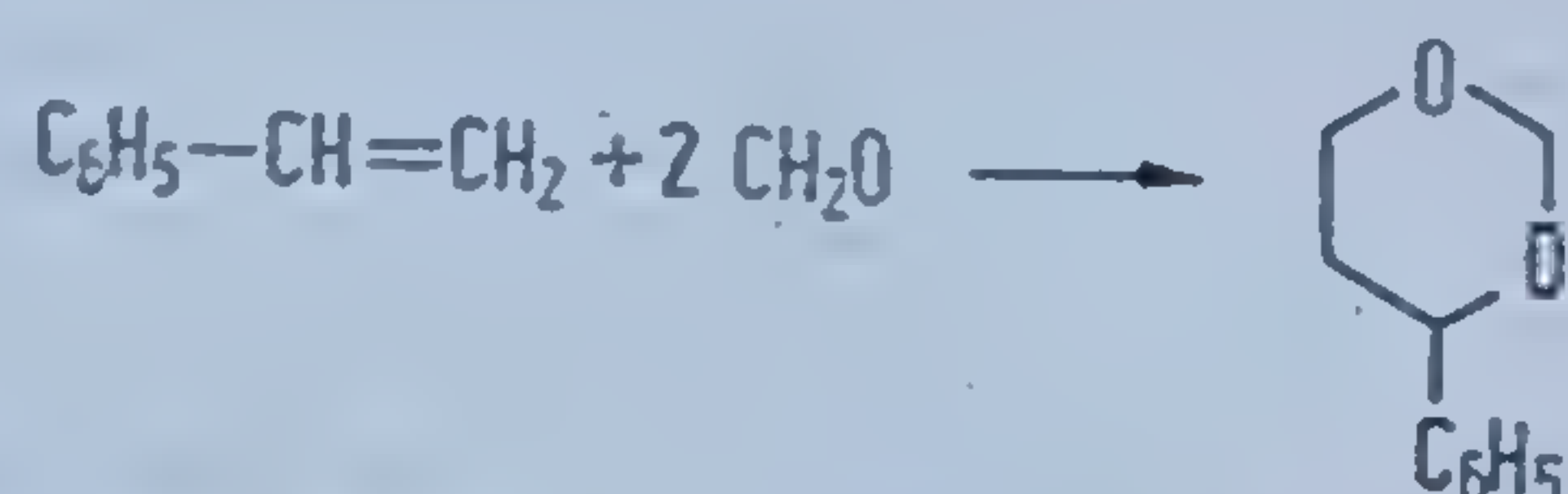
Glicerina formează prin tratare cu formaldehydă un amestec de 5-hidroxi-1,3-d., 4, și 4-hidroximetil-1,3-dioxolan, 5:



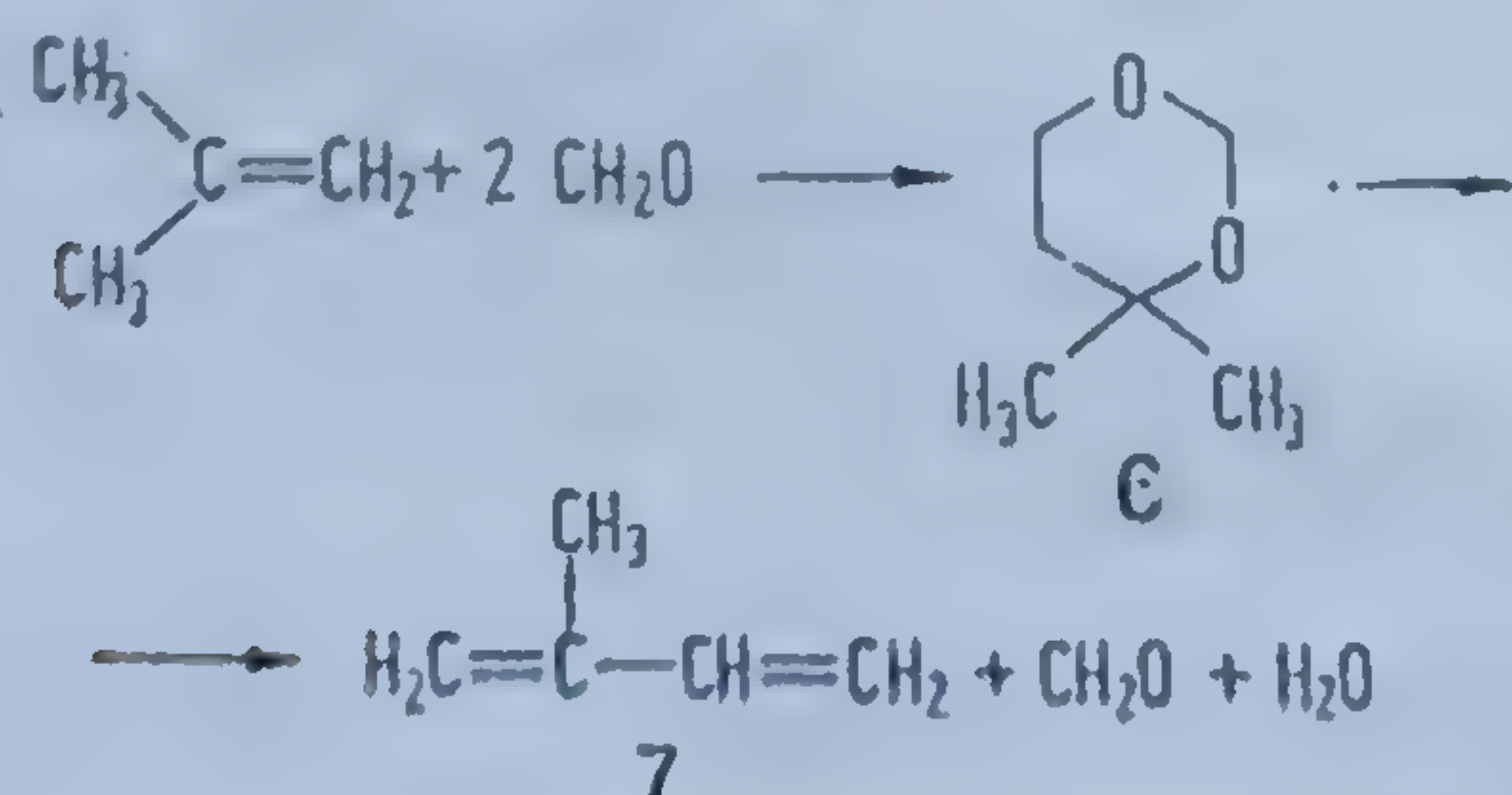
O altă metodă de obținere a 1,3-d. constă în condensarea alchenelor cu o soluție apoasă de formaldehydă în mediu acid (sinteza Prins, 1917):



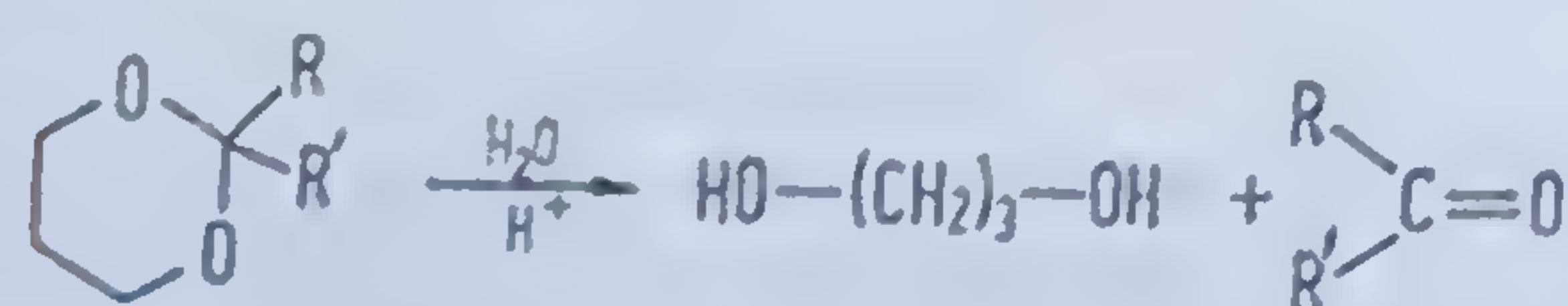
Intermediar se formează în această reacție 1,3-butandiolul care se condensează apoi cu formaldehyda. Din stiren și formaldehydă se formează 4-fenil-1,3-d.:



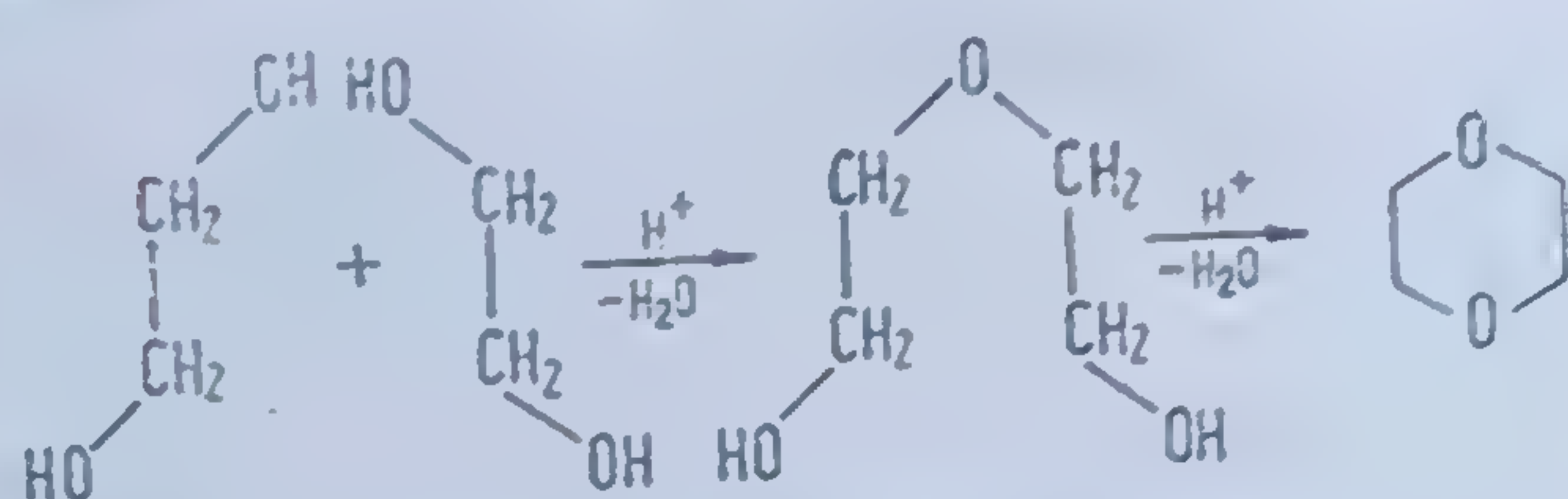
Reacția Prins stă la baza unei importante sinteze industriale a izoprenului. Prin condensarea izobutenei cu formaldehydă în prezență de acid sulfuric, la 20°C , se obține 4,4-dimetil-1,3-d., 6, care se descompune cu acid fosforic la 220°C în izopren 7, formaldehydă și apă:



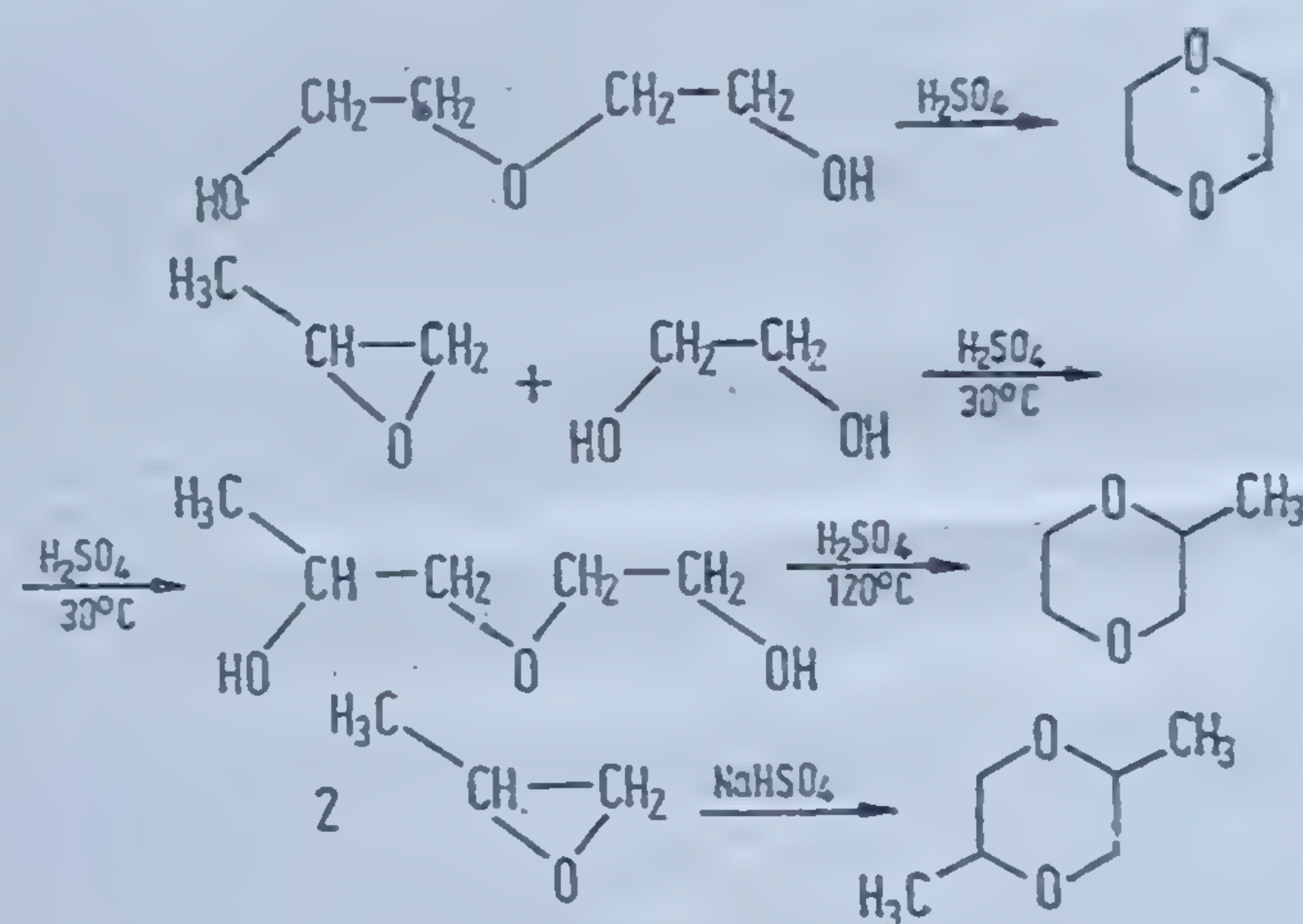
1,3-D. se hidrolizează ușor în mediu acid reformînd componentele cetalului, o aldehydă sau cetonă și un 1,3-diol:



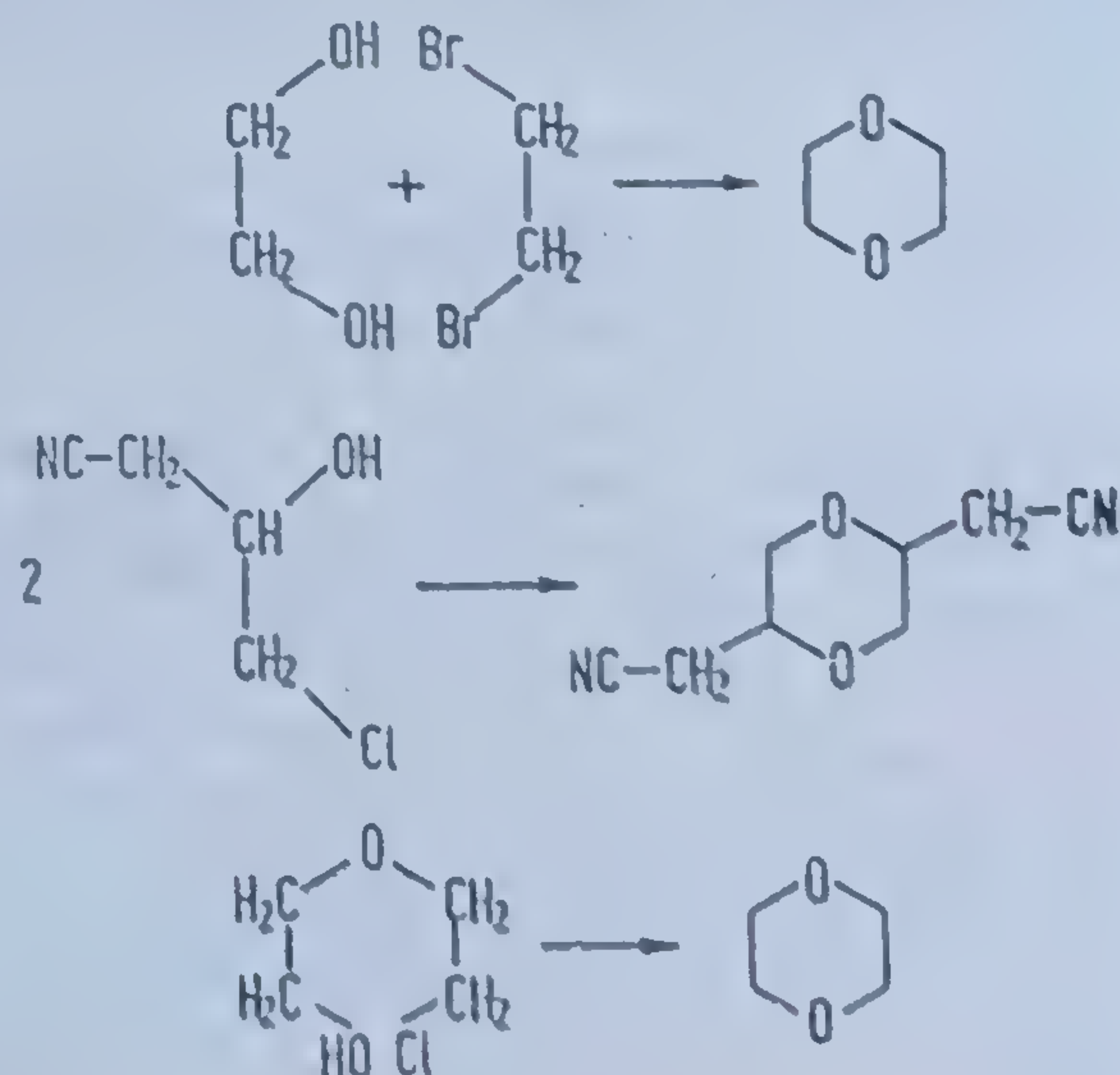
1,4-Dioxanli se obțin prin deshidratarea 1,2-dioliilor cu un acid:



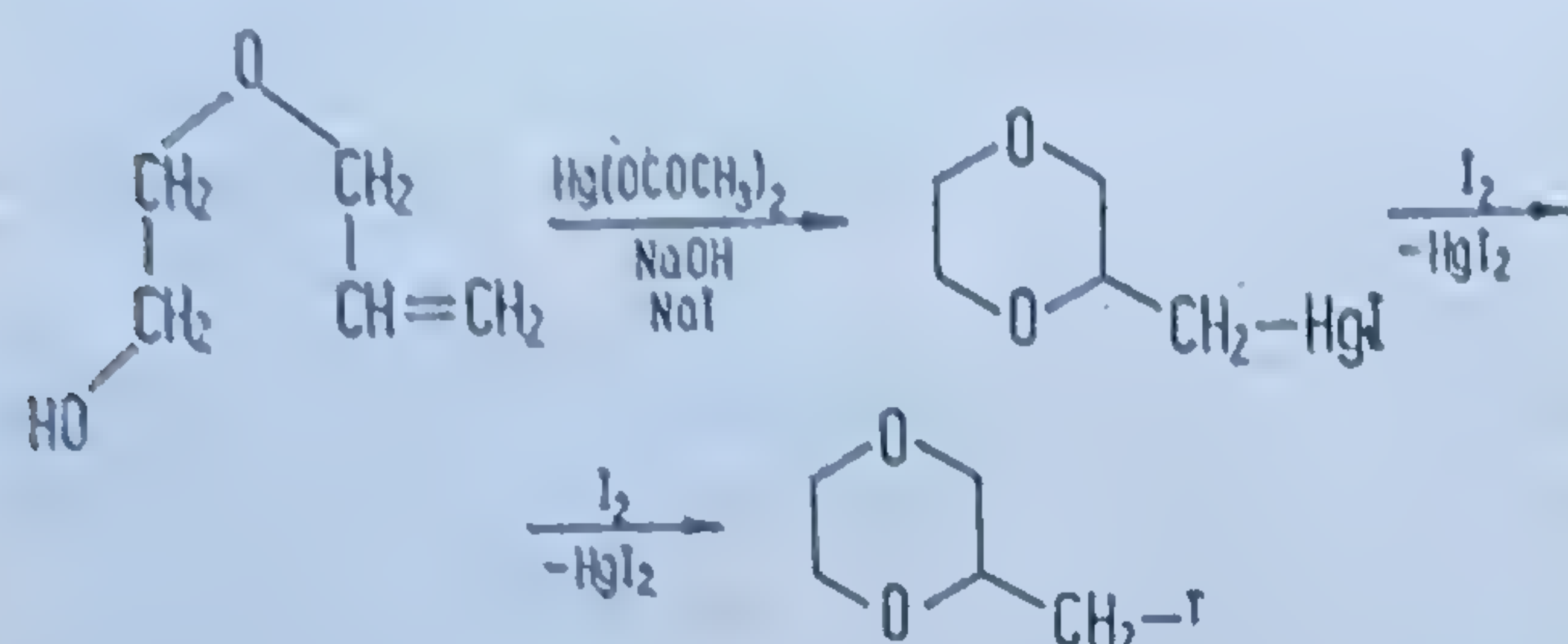
Reacția are loc în prezența acizilor anorganici (H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaHSO_4), acizilor sulfonici (alifatici, aromatici, schimbători de ioni), sau a unor acizi Lewis (FeCl_3 , ZnCl_2). Se cunosc numeroase variante ale acestei metode în care se pleacă de la di- sau poli-glicoli, epoxizi sau amestecuri de epoxizi și 1,2-dioli, așa cum rezultă din următoarele exemple:



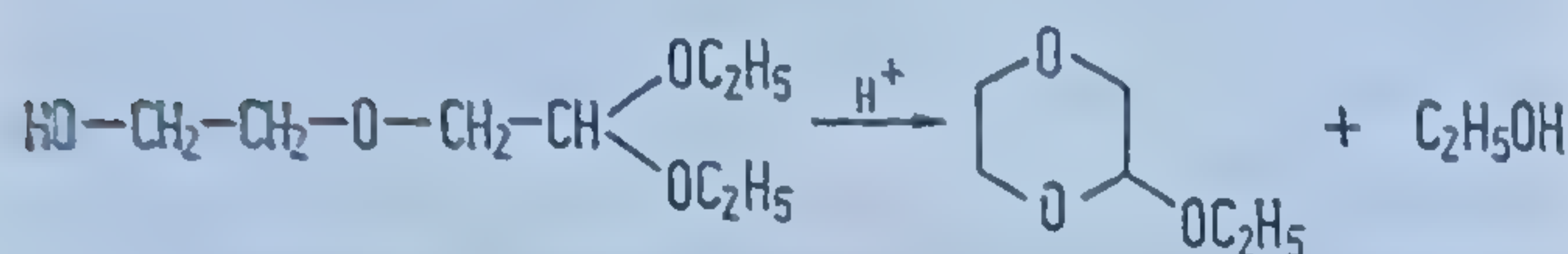
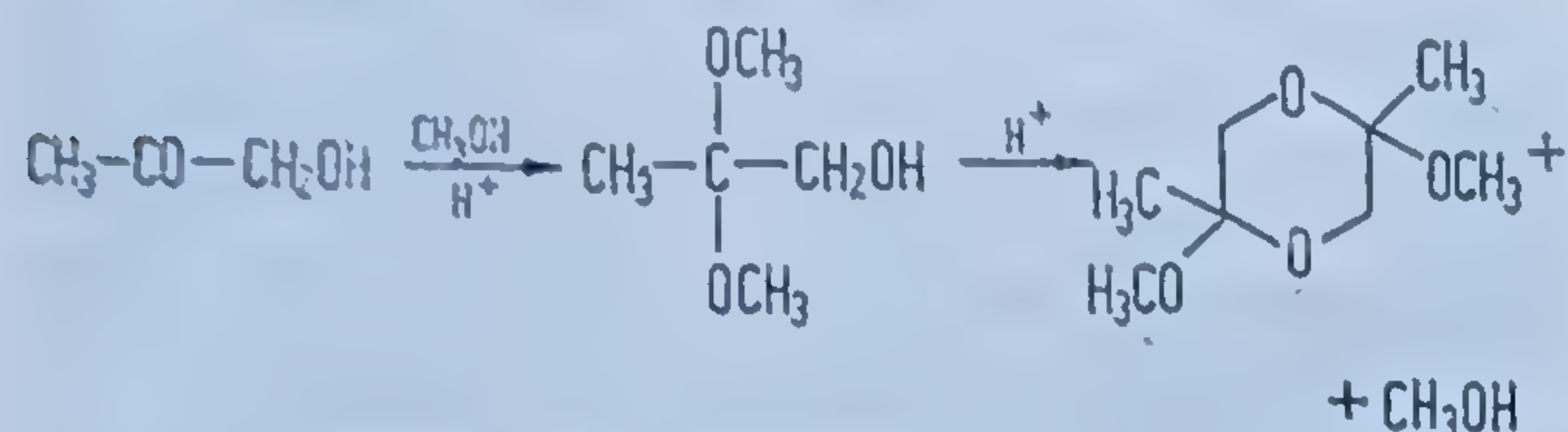
Alte metode de obținere a 1,4-d. pornesc de la derivați halogenați (derivați 1,2-dihalogenați cu etilenglicol, derivați ai etilenclorhidrinei sau ai 2-cloro-2'-hidroxi-dietileterului). Eliminarea hidracidului se face cu baze tari (hidroxizi alcalini):



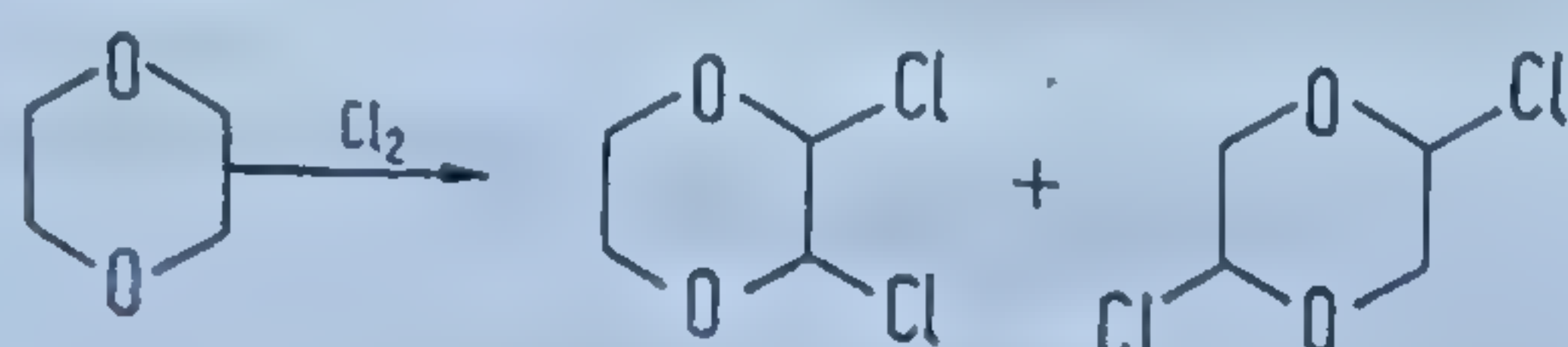
Eterii alilici ai etilenglicolului suferă în prezența acetatului mercuric o adiție intramoleculară cu formare de d. Pe neenștă cale pot fi obținuți derivați halometilați ai 1,4-d.:



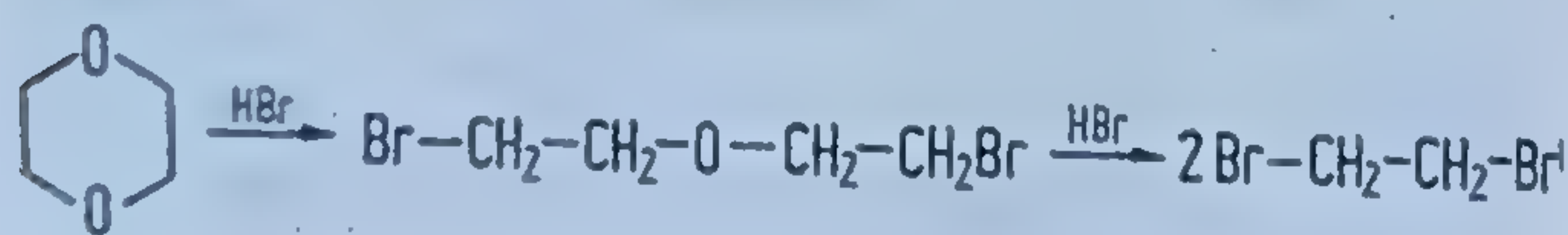
Derivați substituiți cu oxigen ai 1,4-d. se pot obține din compuși α -hidroxicarbonilici sau acetali acestora:



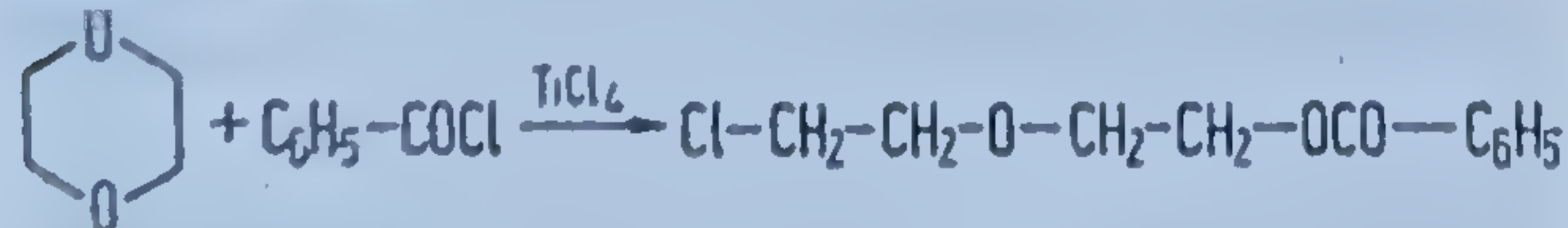
1,4-D. au comportarea chimică a eterilor alifatici. Se cunosc o serie de reacții în care inelul dioxanic se conservă. Astfel, la clorurarea 1,4-d. se obține un amestec de 2,3- și 2,5-diclorodioxan:



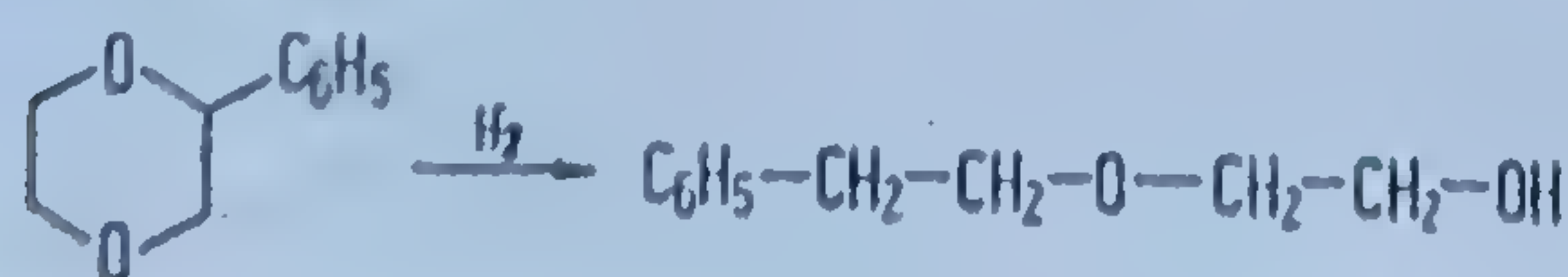
Inelul dioxanic se rupe în prezența acizilor. Cu acid bromhidric, la rece, se formează 2,2'-dibromodietileter, pentru că la o temperatură mai mare reacția să meargă pînă la 1,2-dibromoetan:



Deschiderea ciclului are loc, de asemenea, cu cloruri acide în prezența acizilor Lewis:



1,4-D. fenil-substituiți se reduce cu hidrogen pe catalizatori de paladiu:



Reacția nu are loc la derivații alchil-substituiți.

Reprezentanți

—1,3-Dioxanul, masă mol. 88,10, este un lichid cu p.t. —42°C și p.f. 100°C.

—1,4-Dioxanul v. 1,4-Dioxan.

DIOXICIAN, DICIANAT

DIOXID DE CARBON, CO_2 , la temperatura camerei gaz incolor cu miros înepător și gust slab acid, masa mol. 44,01, mai greu ca aerul, d 1,97 g/l, putând fi captat într-un vas cu gura în jos. Are coeficientul de difuziune 1,378 la 18°C prin apă și 2,7 prin alcool, căldura specifică c_p 0,2020 la 20°C, indicele de refracție 1,004502 la 0° și 760 mmHg, constanta dielectrică ϵ 1,582 la 0°, susceptibilitatea magnetică 0,000012 la 18°C și 40 atm. Nu arde și nu întreține arderea, fiind solubil în apă la presiunea atmosferică, 88 volume CO_2 /100 volume apă la 20°C, respectiv 0,3346 g CO_2 /100 g soluție la 0°C, mai solubil în alcool și eter. Se lichefiază ușor la 0°C și 34,5 atm., chiar și la temperatura camerei (20°C și 56,6 atm), trecând într-un lichid cu d 1,10, care se solidifică într-o substanță cristalină cu rețea moleculară cubică cu fețe centrate și sublimază la —78,5°C fără a se topi. CO_2 lichid are viscozitatea η = 0,0007 C.G.S. la 20°C, tensiunea specifică γ = 0,0653 (31,35-t), căldura de vaporizare 2470 cal la 0°C și 1770 cal la 15,6°C, constantele critice: p_c 73,05 atm, d_c = 0,464 și t_c = 31,0°C, este rău conductor de electricitate, constanta dielectrică K 1,582 U.E.M., iar indicele de refracție 0,00173. Prin destindere bruscă, dă naștere la o masă albă numită *zăpadă carbonică*, producând o răcire puternică, fapt pentru care este utilizat ca agent refrigerent. Disociază numai la temperaturi peste 1000°C, reacția fiind exotermă:



La 1027°C disociază 0,004%, iar la 1227 ajunge abia la 0,04%. Radiațiile UV îl descompun parțial, la fel descărcările electrice. Molecula de CO_2 i se atribuie o structură liniară și simetrică, în care se află în rezonanță trei structuri:

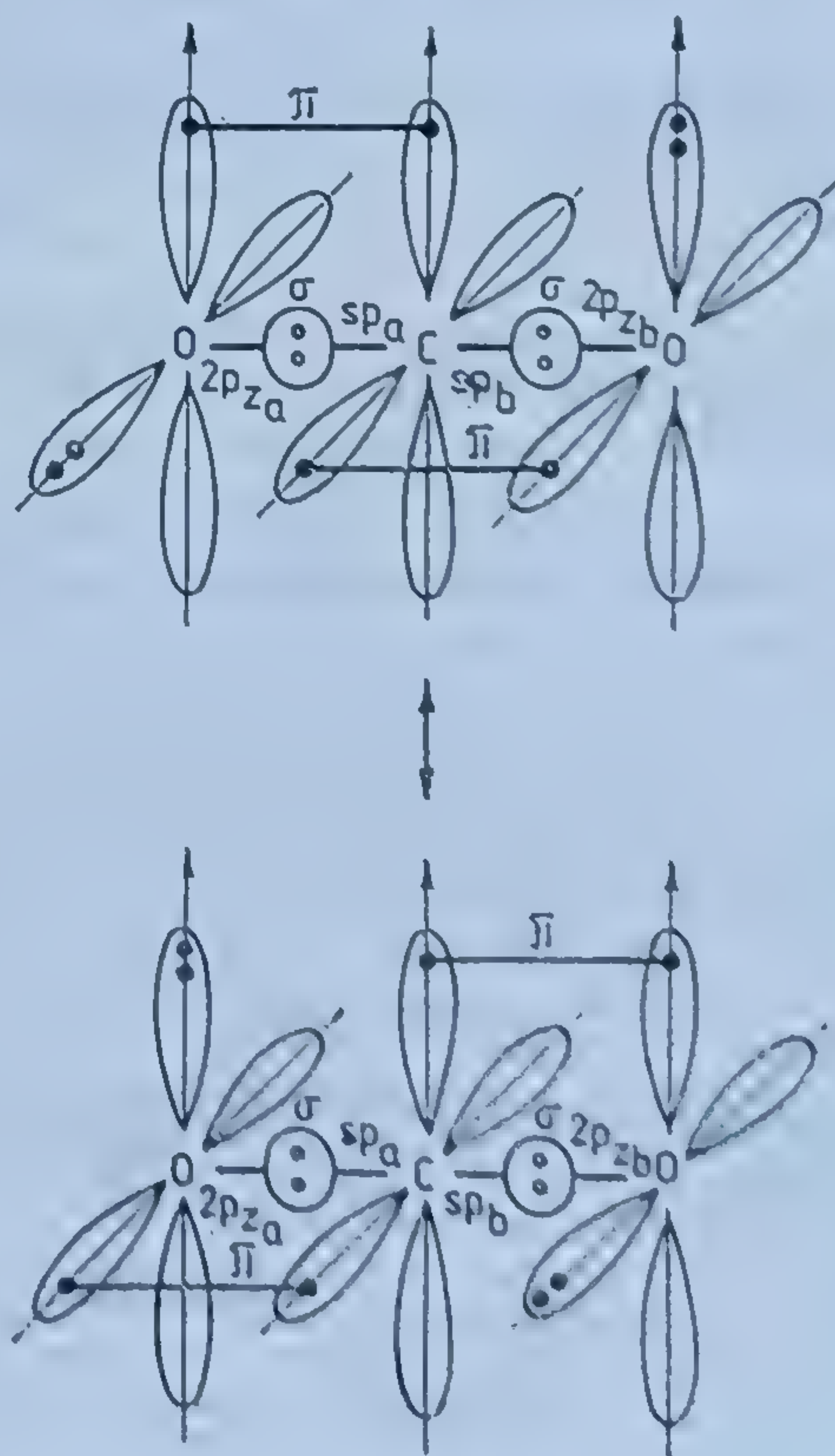
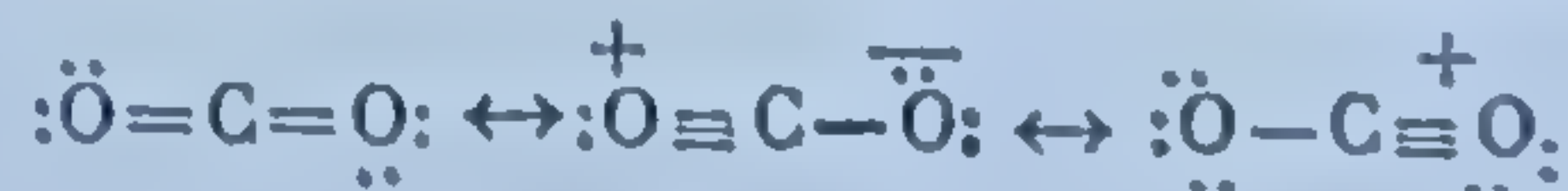


Fig. 1. Structura dioxidului de carbon conform teoriei L.V

Conform teoriei I.V., ea este rezultatul unei hibridizări sp (fig. 1), în cadrul căreia legăturile dintre carbon și oxigen sînt duble, de tip $\sigma\pi$, așa cum o dovedește și diagrama OM care atestă existența a două legături covalente σ și două legături π (fig. 2). Nu arde și nu se combină cu oxigenul, deși nu este

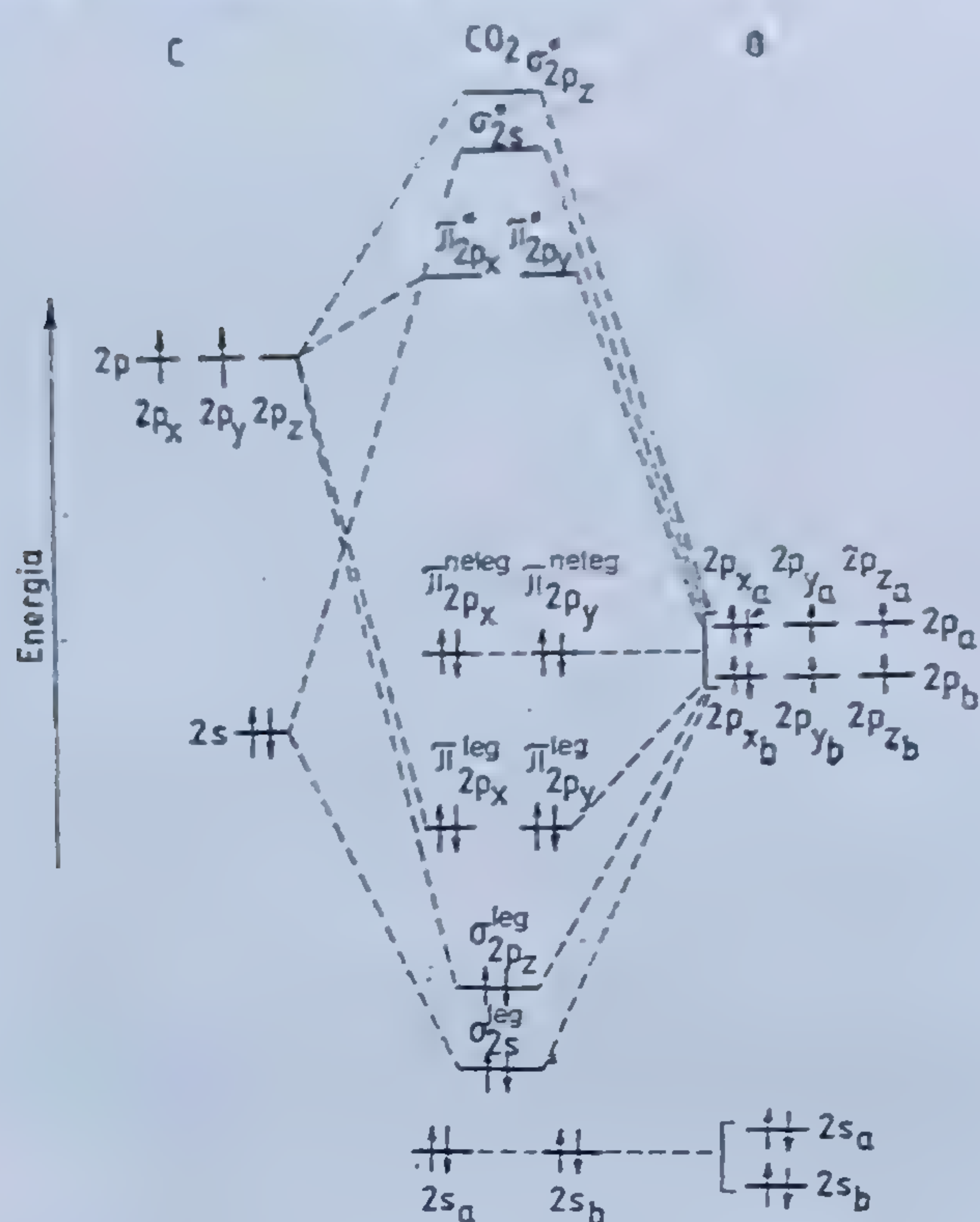


Fig. 2. Diagrama nivelurilor energetice ale orbitalilor moleculari în cazul formării moleculei de CO_2 .

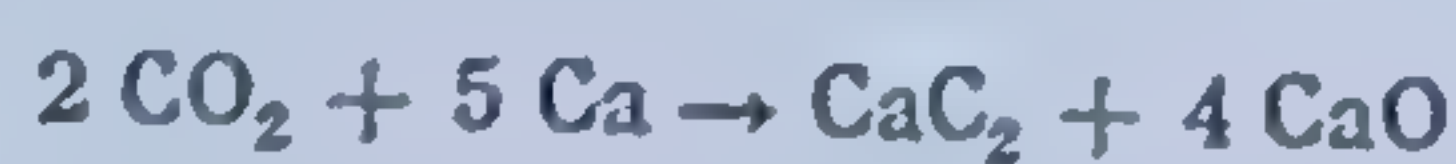
un gaz inert. La roșu, cu sulful formează oxid, oxisulfură de carbon și dioxid de sulf. La roșu, fosforul și stibiul îl reduc la CO:



Borul reduce CO_2 cu incandescență la roșu-sumbru. Dacă siliciul cristalin nu reduce CO_2 , cel amorf îl reduce la $800 \dots 1000^\circ\text{C}$.



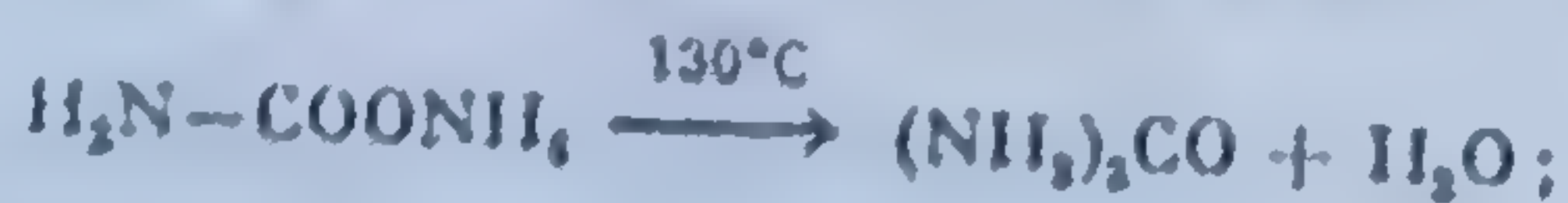
Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase ard la roșu în CO_2 . De exemplu:



La cald, CO_2 reacționează cu alumiul, carbonul și carbura de aluminu. La temperaturi înalte, CO_2 este redus de către carbon la monoxid de carbon:



Iar de către hidrogenul molecular este transformat în metan. Reacționează ușor cu amoniacul la temperatura camerei formînd carbonatul de amoniu, care apoi prin încălzire trece în uree:



Ureea poate rezulta și direct din CO_2 și amoniac la 130°C , sub presiune. Anhidridă a acidului carbonic, prin dizolvare în apă, se află în echilibru conform reacției:



Reacționează cu hidroxizi formînd carbonați M_2CO_3 și hidrogenocarbonați MHCO_3 . Trăcind un curent de aer cu CO_2 printr-o soluție apoasă de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sau $\text{Ba}(\text{OH})_2$, precipită carbonații respectivi. În concentrație mică de 1 la 100 nu este periculos. Inspirat în concentrații de 3-4%, CO_2 devine nociv, deoarece provoacă asfixia prin lipsa oxigenului și împiedică eliminarea normală a CO_2 din sânge. În aceste cazuri acționează asupra centrului respirator provocînd dureri de cap, amețeală și leșin, iar la concentrații de 10%, moartea prin asfixie. Combaterea intoxicațiilor cu CO_2 se face prin respirație artificială în atmosferă curată și prin inhalatii cu oxigen.

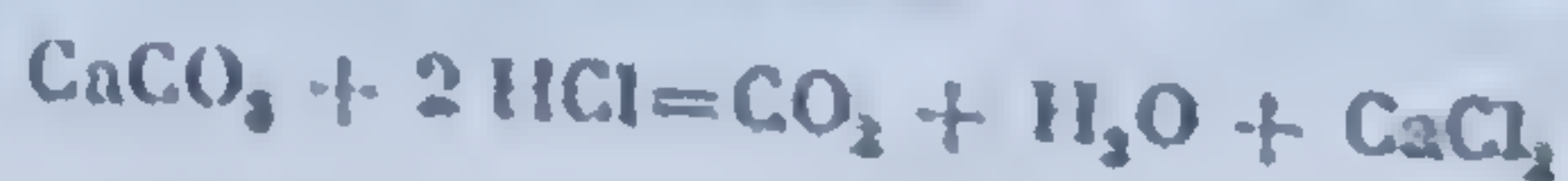
D. de c. rezultat din degajările gazoase subterane, din vulcani, din apele hidrosferei, din sol, ca rezultat al arderei cărbunilor și petrolului de către om, al putrefacției materiilor organice și ca produs al respirației plantelor și animalelor, se găsește în atmosferă în troposferă, stratul inferior al atmosferei în proporție destul de constantă de 0,04%, crescînd totuși foarte mult în vecinătatea orașelor mari, a întreprinderilor industriale și a vulcanilor. Din atmosferă, CO_2 este consumat de plante prin asimilare în procesele de fotosinteză vegetală, iar din plante trece ca hrană vegetală în corpul animalelor. De asemenea, el este dizolvat de apele mării și oceanelor sau este fixat cu prilejul formării carbonaților: între toate aceste procese, care închid un ciclu al carbonului în natură, se stabilește un echilibru foarte complex, ce reglează conținutul de CO_2 în atmosferă și care este destul de constant chiar în decursul epocilor geologice. După considerații actuale, regulatorul cel mai important îl constituie apele oceanelor, care absorb sau degajă CO_2 în funcție de conținutul lui în atmosferă. Din punct de vedere geochimic, el are o importanță mare ca agent de dezagregare a rocilor și ca regulator al climei pe pămînt. Prin intermediul CO_2 se introduce în circuitul carbonului o cantitate de carbon radioactiv ^{14}C , care se formează permanent în natură în urma reacției dintre componenta neutronică a radiațiilor cosmice și molecula de azot:



S-a calculat, că practic se formează 1 atom de ^{14}C pe cm^2/s pe suprafața de pămînt în adîncimea atmosferei, care, odată format, se oxidează la $^{14}\text{CO}_2$ și intră repede în amestec cu CO_2 normal în circuitul carbonului. În toate produsele care intră în circuitul carbonului, între radiocarbonul care dispare prin dezintegrare și cel care se formează se stabilește, în timp, un echilibru staționar, astfel că 1 g carbon neizolat de atmosferă prezintă 16,5 dezintegrări pe minut. Pe baza comparării activităților specifice de mostre de materiale vechi cu mostre actuale, se poate determina „vîrstă” rocilor și a materialelor de origine animală sau vegetală.

Industrial, CO_2 se utilizează în cantități enorme la sinteza carbonatului de sodiu, hidrogenocarbonaților, ureei, acidului salicilic, în extinctoare, în industria alimentară la transvazarea berii, fabricarea băuturilor gazoase (limonade, sucuri etc.), la conservarea sucurilor nefermentate de fructe, ca agent frigorific în industria înghețatelor, pentru conservarea cărnii, peștelui, legumelor, florilor în timpul transportului. De asemenea, se mai folosește la deparafinarea uleiurilor, la concentrarea vinurilor și a sucurilor de fructe, precum și în laboratoare. Totodată, CO_2 se utilizează la scară mondială ca agent de extracție a lîcleiului.

Obținere. În laboratoare CO_2 se obține prin tratarea carbonatului de calciu cu acid clorhidric diluat, în aparate Kipp:



Industrial, cea mai mare cantitate de CO_2 se obține:

— prin arderea coalsului în aer:

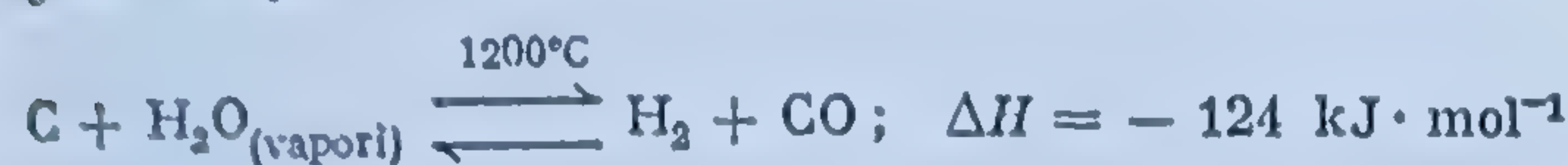


— prin disocierea termică a carbonatului de calciu, la temperaturi cuprinse între $850 \dots 900^\circ\text{C}$:



Operația se realizează în cuptoare verticale sau rotative (v. *Calcar*). Cantități importante de CO_2 , rezultă ca produs secundar în industria amoniacului, la prelucrarea gazelor de generator sau a metanului, în vederea obținerii hidrogenului, materie primă de bază în sinteza amoniacului.

— *Procedeu generatorului de gaz de apă* constă din trecerea vaporilor de apă peste coals înroșit la 1200°C , când rezultă gazul de apă, un amestec de hidrogen și monoxid de carbon:



Reacția dintre oxidul de carbon și vaporii de apă fiind catalitică se desfășoară destul de repede în prezență de catalizatori, cum sînt: oxizii de fier, crom, nichel, cobalt, mangan, zinc, magneziu, vanadiu etc., cei mai răspîndiți fiind catalizatorii pe bază de oxizi de fier. Prin prelucrarea gazului de generator (v. *Hidrogen*) cu un conținut inițial de 6,6% CO_2 , la ieșirea din turnul de condensare, acesta conține 28,6% CO_2 . Acest procedeu este larg folosit în industrie, pe el bazîndu-se în prezent cca 50% din producția mondială de hidrogen.

— *Procedeu conversiei catalitice a metanului* (cracarea metanului) se bazează pe reacția dintre vaporii de apă și metan în proporții stoechiometrice, la presiune atmosferică și la 850°C :



Reacția are loc în prezență de catalizatori de nichel, iar ca activatori se folosește oxidul de magneziu sau de aluminiu. Amestecul gazos, cu conținut mare de oxid de carbon (24,8%), se supune unei prelucrări suplimentare cu vaporii de apă, pentru conversia oxidului de carbon la dioxid de carbon (v. *Hidrogen*). Acest procedeu, utilizat pentru prima dată în Europa la Tîrnăveni (1936), este utilizat în prezent în toate uzinele de amoniac din România.

Sin. *Bioxid de carbon*

Bibl.: Marcu, Gh., Brezeanu, Maria, ș. a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

DIOXID DE GERMANIU, GeO_2 , masa mol. 104,60, pulbere albă, cu aspect nisipos sau cristale albe incolore, cristalizate într-o modificare pătratică cu structură de tip rutil, cu d 6,23, care se transformă la 1033°C într-o modificare hexagonală de tipul cuarțului, cu d 4,70. Prin încălzire se înmoale, la 1116°C se topește, iar prin răcire trece într-o formă sticloasă cu capacitate mare de reflexie. Proaspăt precipitat se prezintă ca un gel asemănător celui de SiO_2 . Spre deosebire de formele cristaline greu solubile în apă, GeO_2 sticlos este solubil în apă, soluțiile sale avînd caracter slab acid. Prezintă caracter amfoter cu proprietăți acide mai pronunțate ca cele bazice, fapt pentru care se dizolvă mai greu în acizi tari (HF , HCl), cu formare de săruri în starea de oxidare (IV), și mai ușor în soluții concentrate de hidroxizi alcalini, cu formare de metagermaniți puternici hidrolizați în soluție:



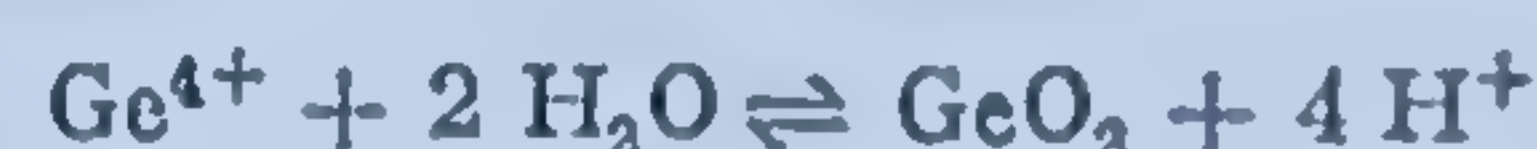
Multă vreme s-a crezut că precipitatele proaspăt preparate de $\text{GeO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ prin hidroliza sărurilor de germaniu (IV) ar fi

oxoacizi ai germaniului. În realitate, acestea nu sînt decît oxizi hidratați, căci așa cum o dovedesc spectrele RMN, hidrogenul este legat numai de molecula de apă și nu de întreaga moleculă presupusă a fi, în funcție de numărul de molecule de apă, acid ortogermanic $\text{GeO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \sim \text{H}_4\text{GeO}_4$ sau acid metagermanic $\text{GeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim \text{H}_2\text{GeO}_3$. Prin încălzire în amestec cu aluminiu, magneziu, carbon sau în atmosferă de hidrogen, se reduce la germaniu metalic. GeO_2 este materia primă din care se prepară cristalele de germaniu elementar utilizate ca tranzistori, sărurile sale în starea de oxidare (IV), la fabricarea sticlelor optice cu înălțime de reflexie mare, în cataliză, ca adsorbant al vaporilor de benzen, tetraclorură de carbon etc. GeO_2 se prepară prin:

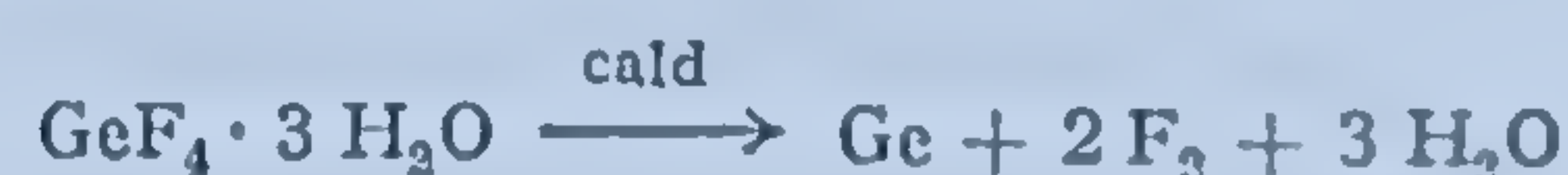
— sinteza direct din elemente sau oxidarea metalului cu acid azotic:



— hidroliza unor compuși de germaniu (IV) cu apă, sau tratarea lor cu hidroxizi alcalini:

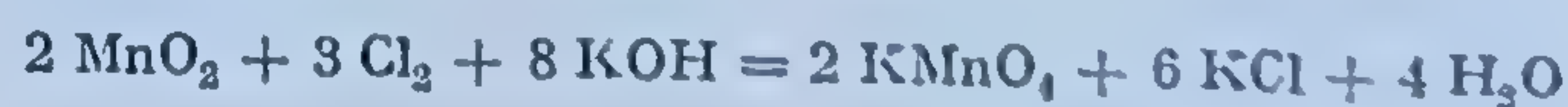
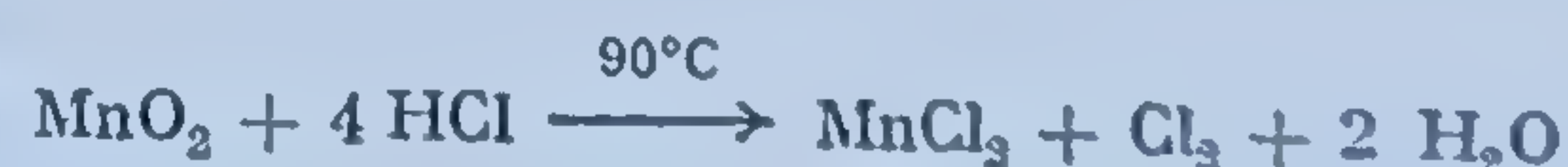


— descompunerea termică a $\text{GeF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$:



Sin. *Bioxid de germaniu*

DIOXID DE MANGAN, MnO_2 , pulbere cristalină neagră, cristalizată în rețeaua rutilului (tetragonal), masa mol. 86,93, paramagnetic și bun conducător de electricitate, d 5,03, insolubil în apă rece și caldă. Cu acizii nu formează săruri de Mn(IV), ci se reduce pînă la săruri manganoase sau manganice. MnO_2 are caracter amfoter și se comportă ca oxidant, în mediu acid, față de agenții reductori ca: H_2 , H_2S , C, SO_2 , NH_3 , halogenuri și ca reductant, în mediu bazic, în prezență de oxidanți puternici ca: oxigen, azotați, clor. De exemplu:



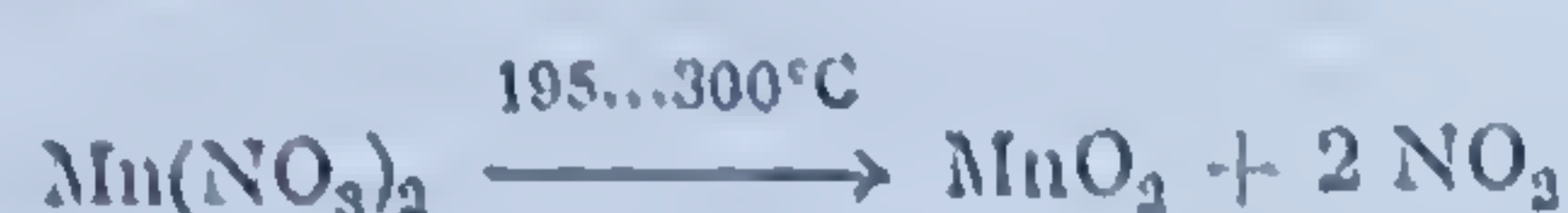
Prin topirea MnO_2 cu hidroxizi alcalini sau oxizi ai metalelor alcalino-pămîntoase, în absența aerului, formează oxizi dubli de tipul $\text{M}_2\text{O} \cdot n \text{MnO}_2$, $\text{Mn}^{II}\text{O} \cdot m \text{MnO}_2$. Se dizolvă în soluții concentrate de hidroxizi alcalini rezultînd soluții albastre, ce conțin cantități echimoleculare de Mn(II) și Mn(III). Descompune catalitic apa oxigenată și catalizează descompunerea clorajilor. Datorită proprietăților oxidante, acționează ca depolarizant al polului pozitiv în pila Leclanché. Adăugat la sticla toplită de culoare verde, îi deschide culoarea datorită oxidării silicaților ferici, el reducîndu-se la un silicat de Mn(II). În condiții oxidante colorează sticla în violet. Are proprietăți de adsorbție foarte pronunțate. Prin încălzire, MnO_2 pierde oxigenul și se transformă succesiv în Mn_2O_3 la 500°C , în Mn_3O_4 la 1000°C și apoi în MnO la 1350°C . Se găsește în natură sub formă de mineral numit *piroluzită* ($\text{MnO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) cu 1–3% apă (v. *Piroluzită*). Se utilizează la fabricarea măștilor de gaze care adsorb oxidul de carbon, ca depolarizant în elementele galvanice, drept catalizator la temperaturi joase în unele reacții chimice, pigment în industria ceramică pentru colorarea emailurilor și glazurilor în brun, purpuru sau negru, oxidant în industria sticlei, căreia îi suprimă culoarea verde produsă de silicatul de fier (II) imprimîndu-i culoarea roz sau neagră cînd se găsește în cantități

DIOXID DE PLUMB

tate mai mare. De asemenea, se utilizează ca adsorbant pentru clor, SO_2 sau diverse săruri ale metalelor grele, la fabricarea uleiurilor sicative, fiind materia primă utilizată la fabricarea tuturor compușilor de mangan.

Se obține pe mai multe căi:

— descompunerea termică a $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ la $195 \dots 300^\circ\text{C}$:



— oxidarea sărurilor de mangan (II) în mediu alcalin cu clor, brom, acid hipocloros:



— hidroliza sărurilor de mangan (IV):



— oxidarea anodică a soluțiilor diluate ale sărurilor de mangan (II).

Industrial se folosește mai ales oxidarea anodică a sulfatului de mangan (II). Soluția de electrolit trebuie să conțină 300–350 g MnSO_4 la litru și 180–200 g H_2SO_4 la litru. Electroliza se realizează în băi de plumb cu electrozi de plumb, la temperatură de $20 \dots 25^\circ\text{C}$ și o densitate anodică de curent de 500 A/m² și catodică de 1000–1200 A/m². La anod, în urma oxidării $\text{Mn}(\text{II})$ se formează MnO_2 , iar la catod se degajă hidrogen conform reacției totale a procesului:

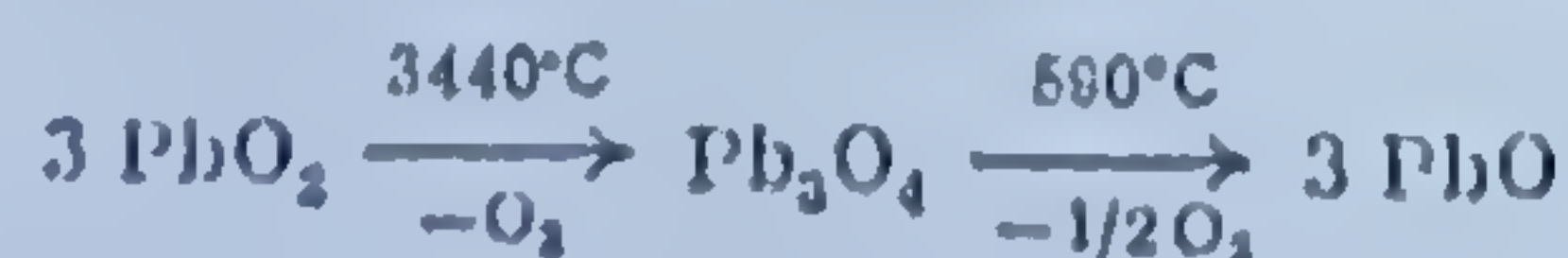


La anod oxidarea atinge 80–85%. Precipitatul de MnO_2 se separă de soluția de electrolit cu ajutorul unei centrifuge căptușită cu tablă de plumb sau cauciuc, apoi se spală și se usucă la maximum 100°C pentru a nu i se distrage proprietatea adsorbantă. *Industrial* se utilizează și metode de activare a piroluzitei naturale (v. *Piroluzită*).

Sin. *Bioxid de mangan*

Bibl.: Spacu, P., ș.a., *Tratat de chimie anorganică*, vol. III, Ed. Tehnică, București, 1978; Pozin, M. E., *Tehnologia sărurilor minerale*, Ed. Tehnică, București, 1953, trad. din limba rusă.

DIOXID DE PLUMB, PbO_2 , substanță solidă cu masa moleculară 239,31, pulbere brun-neagră sau cristalizată în rețele pătrălate de tip rutil, cu legături covalent-ionice, izomorf cu SnO_2 , TiO_2 și MnO_2 și cu luciu semi-metalic. Produsul obținut prin hidroliza sărurilor de plumb (IV) este amorf și are o mare capacitate de a intra în reacție, capacitate pe care o pierde treptat prin îmbătrânire. Are d 9,19, coeficientul linear de dilatare egal cu $7,9 \cdot 10^{-6}$ la $25 \dots 93^\circ\text{C}$, căldura specifică moleculară 0,0639 la $20 \dots 100^\circ\text{C}$, conductibilitate electrică metalică cu o rezistență specifică de 0,0000910 Ω la 0°C și o solubilitate infimă în apă. Căldura de formare la sinteza din elemente este de 63 400 cal. Sub acțiunea luminii se descompune în minimum Pb_3O_4 și oxigen. La fel se descompune și prin disociere termică, degajarea de oxigen fiind violentă la 344°C , iar la 590°C trece în PbO :



La cald, hidrogenul îl reduce foarte ușor la oxizii inferiori, la $189 \dots 194^\circ\text{C}$ rezultă PbO , iar la temperaturi mai ridicate se obține plumb metalic. La rece reacționează numai cu fluorul dând fluorură sau oxifluorură. În schimb, la cald ($200 \dots 220^\circ\text{C}$) reacționează cu clorul formând sau clorură sau oxibromură de plumb (II), iar cu bromul dă numai oxibromură. Cu acizii clorhidric și fluorhidric reacționează la $260 \dots 280^\circ\text{C}$, acidul clorhidric fiind descompus cu formare de clor liber,

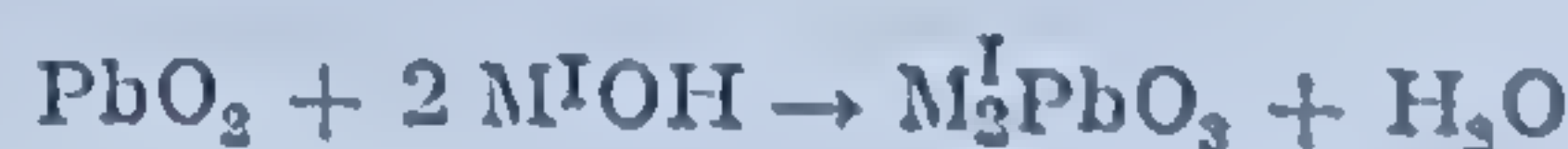
Spre deosebire de acidul fluorhidric care nu dizolvă sensibil d. de p., acidul clorhidric la cald formează clor și diclorură de plumb, pe cînd la rece dă tetraclorură de plumb. Ozonul distruge PbO_2 cu formare de PbO și degajare de oxigen. Față de apa oxigenată nu are acțiune catalitică. Mojarind un amestec de PbO_2 cu sulf, se aprinde. La fel, trecînd un curent de hidrogen sulfurat peste PbO_2 la incandescență, arde cu flacără albastră-pal, rezultînd PbS . La temperatura ordinară reacționează cu SO_2 cu incandescență, iar umed absoarbe SO_2 formînd sulfat de plumb (II). Acidul sulfuric concentrat și cald îl transformă în sulfat de plumb (II). Cristalizat, PbO_2 este foarte puțin solubil în acid sulfuric concentrat (10 milimoli/l la 22°C). La cald, PbO_2 oxidează amoniacul la azot, iar hidroxilamina o descompune cu inflamare. Încălzit în monoxid de azot se transformă în litargă cu degajare de oxigen. În general, nu reacționează cu acidul azotic. Mojarat cu fosfor roșu produce explozie. Reacția este utilizată pentru prepararea chibriturilor. La 260°C este redus de carbon. PbO_2 reacționează ca oxidant la rece sau la cald asupra unui număr mare de compuși organici. De asemenea, oxidează soluțiile calde de tricolorură de titan. Încălzit în amestec cu pulberi metalice reacționează energic, formînd oxizi, în particular cu molibdenul, wolframul, aluminiul și magneziul, reacțiile sînt deosebit de violente și sînt lente cu staniul și plumbul. La 300°C transformă oxizii inferiori ai metalelor în oxizi superiori, de exemplu Cu_2O trece în CuO , iar Cr_2O_3 în cromat. Din soluțiile de săruri de mangan (II), precipită dioxidul de mangan. Sărurile de mangan (II) încălzite cu PbO_2 în mediu de acid azotic sau sulfuric, se transformă în acid permanganic roz, dacă se lucrează în absența acidului clorhidric:



Acizii clorhidric și iodhidric sînt oxidați cu eliberarea halogenului respectiv:



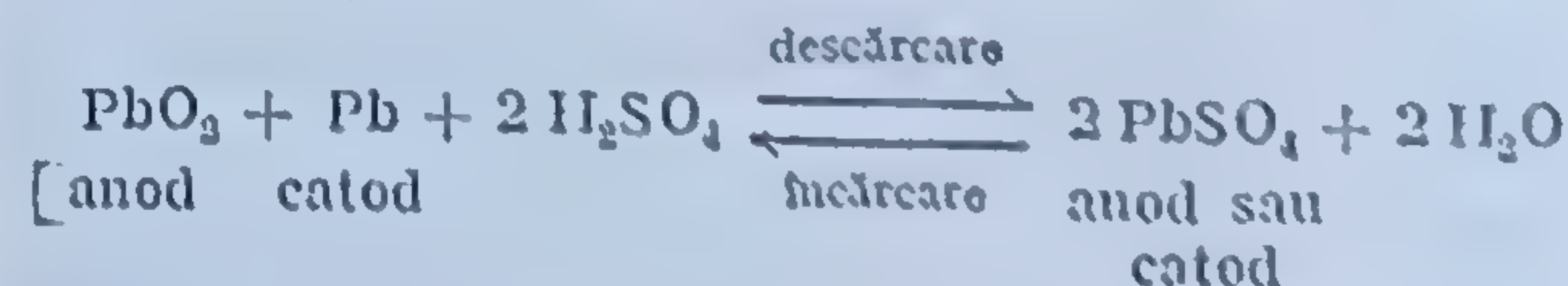
Prin topirea cu hidroxizi alcalini formează metaloplumbați de tip M_2PbO_3 :



PbO_2 este un oxid cu caracter amfoter în care predomina proprietățile acide, solubilizîndu-se în hidroxizi alcalini după reacția:



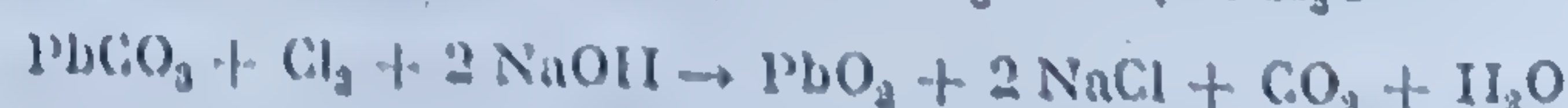
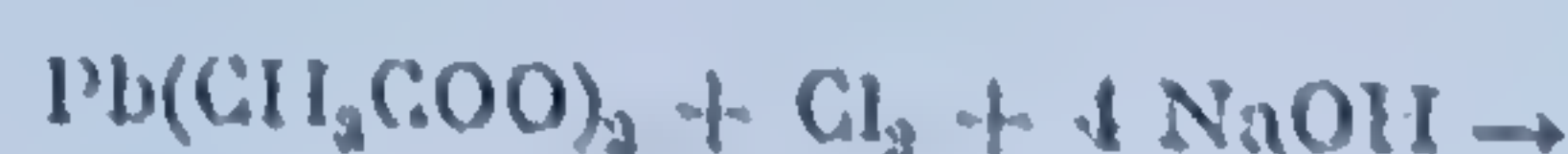
Pe baza reacției:



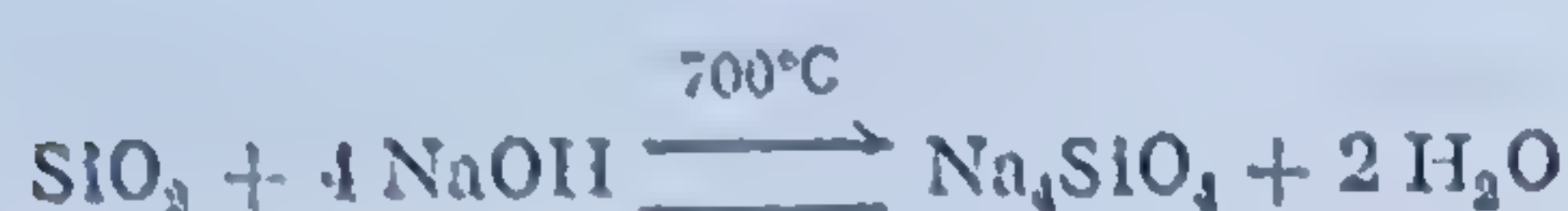
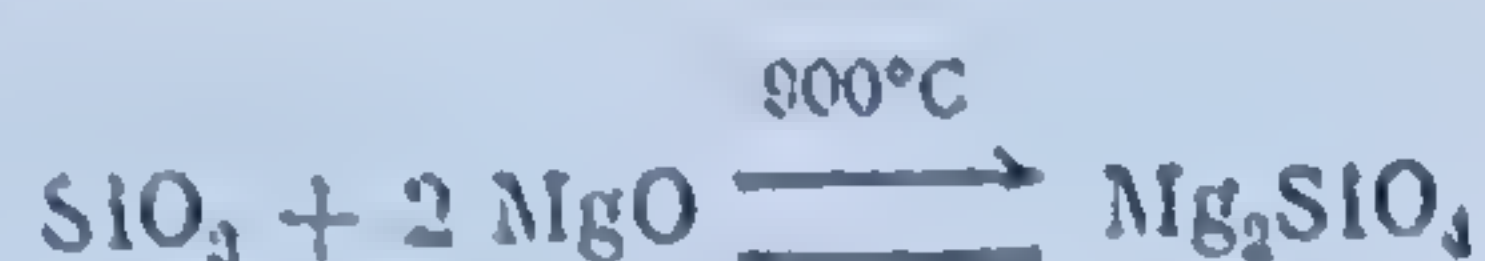
se utilizează la fabricarea plăcilor anodice pentru acumulatori de plumb. De asemenea, se mai folosește ca agent oxidant al unor substanțe organice și la fabricarea chibriturilor.

Metode de preparare:

— oxidarea combinațiilor de plumb (II) în mediu alcalin la cald:



ușor în silicați:



SiO_2 reacționează cu fluoruri, cum sînt: NaF , PF_3 , BrF_3 , IF_3 , SbF_3 , CF_4 cu degajare de tetrafluorură de siliciu, de exemplu:



De asemenea, SiO_2 reacționează la diferite temperaturi cu sulfatii, fosfații și aluminații:



Carbonul, potasiul, magneziul, aluminiul, nichelul, uraniul și fierul reduc SiO_2 la siliciu elementar. De exemplu:



SiO_2 poate să apară și sub formă de *silice amorfă*. În natură, silicea amorfă se găsește în cuarțite, cenuși vulcanice, diatomee, argile etc. Silicea amorfă reacționează mai ușor cu agenții chimici decât silicea cristalină, în special cu oxizii metalici bazi. De aceea masele ceramice cu conținut de silice amorfă se ard la temperaturi mult mai joase decât cele care conțin cuarț. O altă formă de silice amorfă este *sticla de cuarț*, care prezintă o serie de proprietăți fizice și chimice remarcabile. Ea este foarte rezistentă la acțiunea agenților chimici, nefiind atacată, cu excepția acizilor fluorhidric și fosforic, de nici un acid. Are o mare stabilitate termică pînă la 1000°C , după care începe să se devitrifice. Coeficientul ei de dilatare termică fiind de cca 20 de ori mai mic decât al sticlelor ușor fuzibile și de cca 6 ori mai mic decât al sticlelor de tip Jena sau Pyrex, sticla de cuarț încălzită pînă la roșu poate fi introdusă în apă rece fără să se spargă. Posedînd transparență față de radiațiile ultraviolete și infraroșii, sticla de cuarț se utilizează în industria aparatelor electrice, radio, optice etc. În natură se găsesc varietăți de *silice hidratată* cu 2–13% apă, sub formă de minerale divers colorate, cum sînt: *opalul*, *agatul*, *silexul*, *diatomitul*, *geyseritul*, *menilitul* și *hidrodromul*. Ca forme sintetice de silice hidratată se cunosc *acizii silicici* cu compoziții variabile și *gelurile de silice*. Absorbit în plămîni, praful de silice micșorează capacitatea respiratorie, formînd un țesut fibros caracteristic silicozei. Spre deosebire de aceasta, silicea amorfă nu este toxică. Materialele silicioase au largă întrebuințare în industria sticlei, ceramică, refractară, în construcții etc. (v. *Cuarț*, *Calcedonie*). Gelurile de silice se utilizează în tehnică pentru uscarea gazelor și recuperarea substanțelor volatile din aer sau din alte gaze. (Pentru geneză și zăcămintele de SiO_2 v. *Cuarț*.)

Sîn. *Bioxid de siliciu*, *Silice*

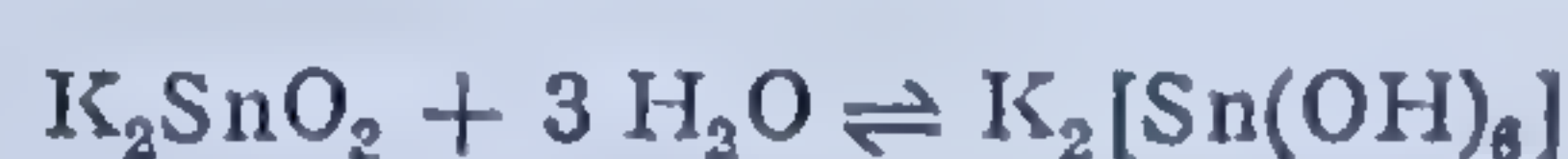
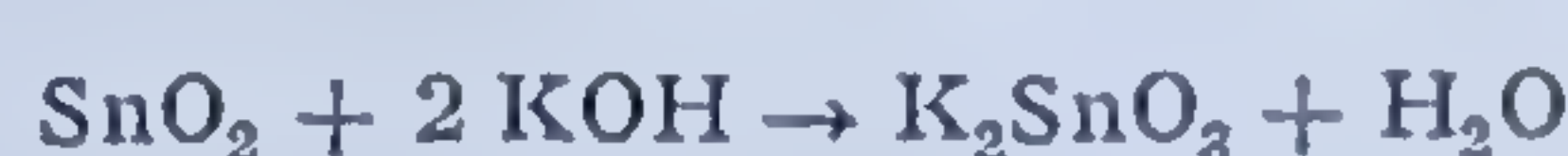
DIOXID DE STANIU, SnO_2 , masa mol. 150,75, pulbere albă sau cristale tetragonale de tip rutil, colorate în galben, roșu sau negru, d 6,95, duritatea 6–7 (scara Mohs), încălzit la 1127°C se descompune. Conduce slab curentul electric. Insolubil în apă, este foarte inert față de reactivii chimici. Încălzit peste 1300°C în atmosferă de fluor, trece în tetrafluorură de staniu, iar la roșu, clorul și agenții clorurați (CCl_4 , S_2Cl_2 , MgCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3) și SiCl_4 la 350°C îl transformă în tetraclorură de staniu. De exemplu:



De asemenea, reacționează cu acidul iodhidric, cu clorura și iodura de amoniu și cu sulful. Hidrogenul, carbonul și monoxidul de carbon, reduc SnO_2 la cald, la metal. SnO_2 se poate reduce metalotermic cu metale alcaline, magneziu, aluminiu sau fier. Interesantă sub aspect preparativ este reacția SnO_2 cu halogenurile metalice în prezență de cărbune la temperaturi înalte, cînd rezultă clorură de staniu (II):



Prin topire cu oxizi sau hidroxizi alcalini rezultă *metastanați* M_2SnO_3 , care, în contact cu apa, trec în *hexahidroxostanați*. De exemplu:



Avînd proprietăți amfotere, în stare amorfă sau coloidală reacționează cu acidul clorhidric formînd acid *hexaclorostanic* și cu hidroxizii alcalini:



Multă vreme s-a crezut că precipitatul hidratat, gelatinos de $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ obținut prin hidroliza sărurilor de staniu (IV) ar fi un oxoacid al staniului. În realitate acesta este un veritabil oxid hidratat $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ și așa cum o dovedesc spectrele RMN, hidrogenul este legat numai de molecula de apă și nu de întreaga moleculă presupusă a fi oxoacid: $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \sim \text{Sn}(\text{OH})_4$, denumită acid ortostanic, care, prin îmbătrînire, pierzînd apa ar trece în acid metastanic H_2SnO_3 . SnO_2 se utilizează, în principal, la obținerea staniului metalic, în ceramică și industria sticlei pentru obținerea de emailuri și a sticlelor albe. În natură se găsește sub formă de mineral, denumit casiterită (v. *Casiterita*), materia primă de bază din care se extrage staniul. Sintetic se poate obține prin oxidarea staniului metalic topit cu aer, sau în arc electric între electrozi de staniu, ori prin calcinarea oxalatului sau a sulfurilor în aer. D. de s. hidratat rezultă la hidroliza sărurilor sale în starea de oxidare (IV) cu apă sau cu hidroxid de amoniu:



Sîn. *Bioxid de staniu*

DIOXID DE SULF, SO_2 , masa mol. 64,06, d 2,93 g/l; în condiții normale de presiune și temperatură este un gaz incolor, cu miros înecăcios, ce nu arde și nu întreține arderea. În aer este sufocant și toxic, ușor lichefiabil prin comprimare la 4–5 atm sau răcire sub -10°C , cînd trece într-un lichid incolor cu d 1,46, diamagnetic și slab conductor. Deoarece trecerea din starea lichidă în cea gazoasă se face cu scădere de temperatură, se utilizează în tehnica producerii frigului. Molecula sa are o structură angulară plană cu unghiul $\text{O}-\text{S}-\text{O} = 119^\circ$, iar cele două legături $\text{S}-\text{O}$ de 0,143 nm egale între ele (fig. 1). În realitate, ea corespunde unui hibrid de rezonanță între două structuri limită. Conform teoriei OM, ea conține două legături covalente σ și o legătură π (pd) de-

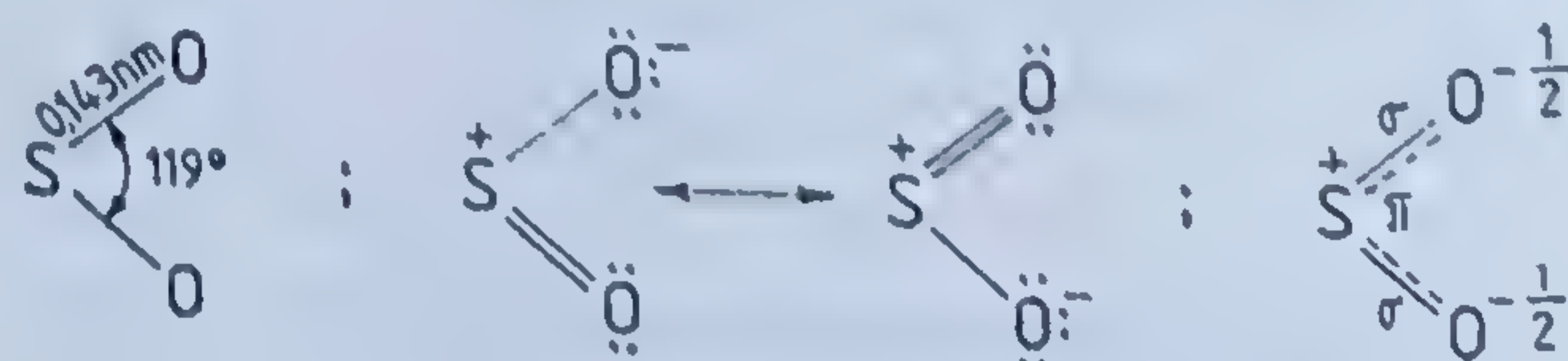


Fig. 1. Structura angulară a moleculei de SO_2 .

localizată pe toată molecula. În stare gazoasă și lichidă, moleculele sînt neasociate. Solid, la -73°C , cristalizează în rețele moleculare, ortorombice. Se dizolvă foarte bine în apă, și anume 39,37 volume SO_2 la un volum de apă, la 20°C , fiind foarte solubil în solvenți organici ca: benzen, toluen, alcool etc. Soluția apoasă are caracter acid:



Lichefiat, SO_2 este apreciat ca un bun solvent neapós, al unor compuși anorganici și organici, el putînd ioniza:



De aceea, în el au loc numeroase procese de solvoliză asemănătoare cu cele de hidroliză, de exemplu:



Totodată, este un dizolvant selectiv al hidrocarburilor, în sensul că cele aromatice sînt miscibile în SO_2 lichid în orice proporție, iar cele alifatiche numai parțial. Dacă la temperatura obișnuită și în absența umidității SO_2 se combină foarte lent cu oxigenul, reacția reversibilă este accelerată la 450°C de prezența catalizatorilor:



Proprietatea caracteristică a SO_2 este de agent puternic reducător, mai ales față de oxidanți puternici, cum sînt: HNO_3 , NO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ etc. De exemplu:



Uneori el poate funcționa și ca oxidant, mai ales la temperaturi ridicate și în absența apei, față de H_2 , H_2S etc. De exemplu:

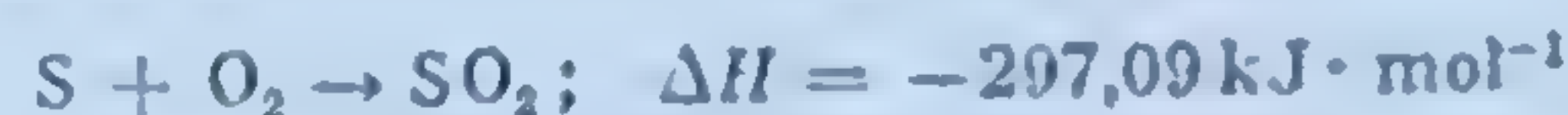


Reacționează cu oxizii bazici și cu hidroxizii, formînd săruri numite *sulfizi* M_2SO_3 și *hidrogenosulfizi* M^+HSO_3 . Cantități imense de SO_2 sînt utilizate la fabricarea acidului sulfuric. Soluții apoase de SO_2 și de hidrogenosulfizi se utilizează ca agenți decoloranți în industria textilă. În particular, hidrogenosulfitul de calciu se utilizează în mari cantități la fabricarea celulozei din lemn, deoarece la cald și sub presiune, aceasta dizolvă lignina și alte componente ale lemnului, lăsînd celuloza neatinsă. În stare gazoasă și în soluție, SO_2 este un insecticid și un dezinfectant slab. Din cauza căldurii sale de evaporare mari, se utilizează în mașini de produs frig. De asemenea, în stare lichidă se utilizează ca solvent neapós. În laborator, SO_2 se obține prin reducerea acidului sulfuric cu sulf, carbon, cupru sau prin descompunerea hidrogenosulfizilor cu acizi minerali:



Obținerea industrială a SO_2

Sinteza directă din elemente pe baza unei reacții puternic exotermice de ardere a sulfurului în aer sau oxigen:



Instalația de ardere a sulfurului (fig. 2) constă dintr-un vas de topire din beton încălzit cu abur, care circulă prin serpentine. Sulfurul topit se pompează într-un filtru, spre a se purifica de impurități, și apoi trece în al doilea compartiment al vasului de beton. De aici, sulfurul este pompat printr-un injector într-un cuptor cilindric de oțel, căptușit. Tot prin injector este pompat în cuptor un curent de aer purificat în prealabil de impurități. SO_2 rezultat în cuptor, intră în cazanul de abur și apoi trece la fabricarea acidului sulfuric.

Prăjirea sulfurilor metalice, în principal a pirită (FeS_2), se bazează pe un procedeu chimic complex de oxidare, arderea pirită fiind o reacție exotermă, care odată amorsată continuă fără încălzire exterioară la temperaturi de $690 \dots 700^{\circ}\text{C}$. Lucrînd în exces de aer, reacția globală este:



Totodată mai au loc o serie de reacții secundare, datorate disocierii unei părți din pirită și arderii produselor de reacție rezultate (S și FeS):



iar restul de pirită se poate oxida în prezență de cantități reduse de aer la Fe_3O_4 :



Viteza de ardere a pirită depinde de temperatură, de excesul de aer folosit, de dimensiunile particulelor de pirită folosită și de viteza de difuziune a oxigenului în interiorul acestora. Deși conținutul de SO_2 al gazelor crește cu ridicarea temperaturii, se impune o optimizare spre a evita topirea și vitrifierea pirită care ar opri difuziunea oxigenului în interiorul granulelor. Oxidul de fier rezultat, numit *cenușă de pirită*, este impurificat cu cantități variabile de oxizi de cupru, zinc, siliciu, aluminiu etc., elemente care însoțesc de obicei minereurile și concentratele de pirită (v. *Cenușă*). După o prealabilă purificare, cenușa de pirită se poate folosi la obținerea fontei în furnale. În vederea prăjirii, pirită mai întîi se fărîmîțează, se cerne și se usucă. Bucățile de pirită se sfărîmă la început în concasoare cu făci pînă la dimensiunea de $\text{S}5 - 40 \text{ mm}$ și apoi se mărunțesc într-un concasor cu valțuri pînă la dimensiunea de 10 mm . După ciuruire, bucățelele de pirită care au dimensiunile stabilite, se trimit cu ajutorul unui transportor spre cuptoarele de prăjire. Pirită de flotajie

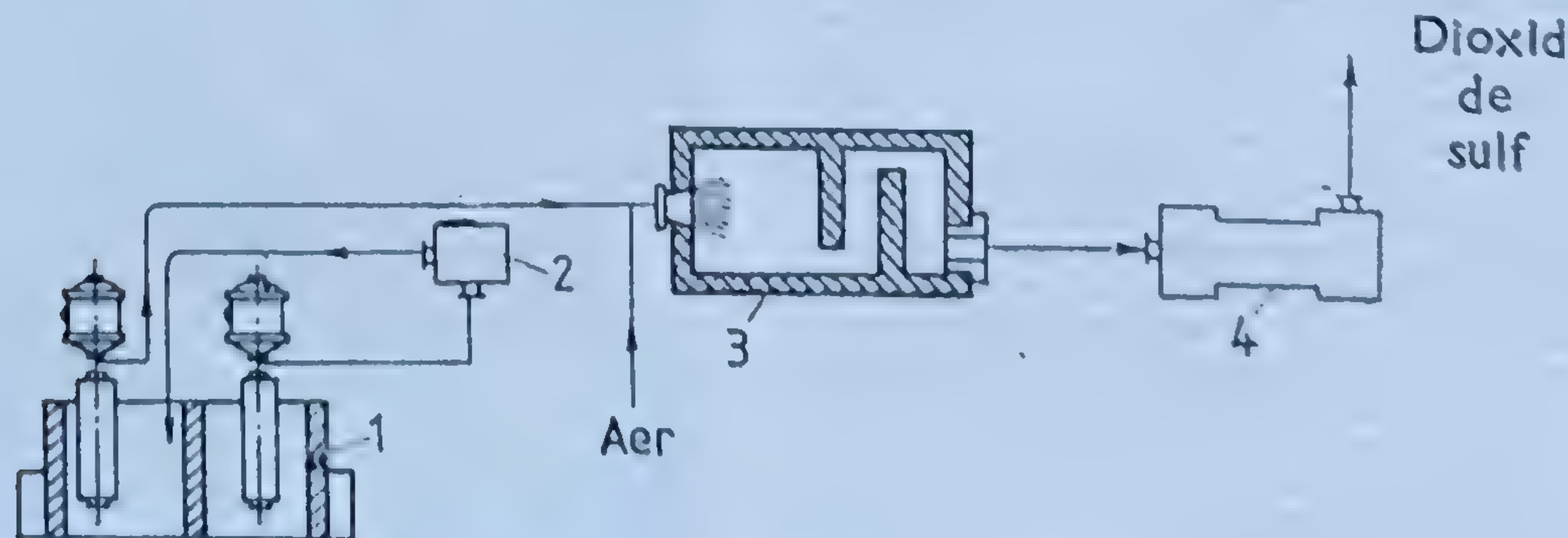


Fig. 2. Instalația de ardere a sulfurului:
1 - vas de topire; 2 - filtru; 3 - cuptor; 4 - cazan de abur.

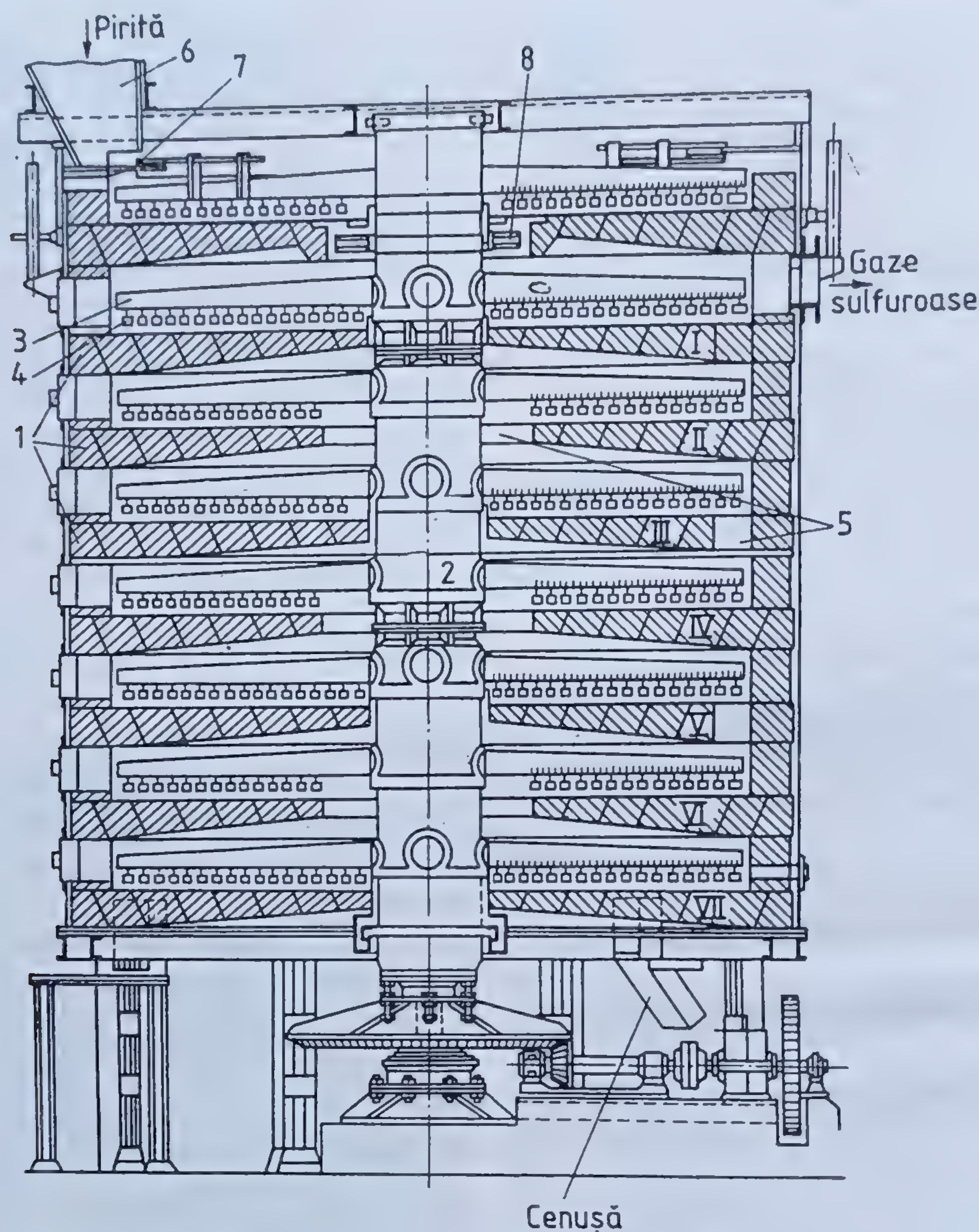


Fig. 3. Cuptor mecanic cu vetre suprapuse pentru prăjirea piritei:
1 — etaje; 2 — ax; 3 — brațe; 4 — ghiare; 5 — orificii în bolțile etajelor;
6 — alimentator; 7 — dispozitiv de alimentare; 8 — taler de alimentare.

cu un conținut de 14—16% apă, înainte de prăjire, se usucă în prealabil în uscătoare cu tobă, până la un conținut maximum de 4—5% apă. Pentru obținerea SO_2 , pirita se prăjește în cuptoare speciale construite din materiale care să reziste la temperaturi înalte și în mediu corosiv. Dintre acestea cele mai răspândite sînt cuptoarele mecanice cu vetre suprapuse și cuptoarele cu strat fluidizat.

— *Cuploarele mecanice cu vetre suprapuse* se folosesc atât la prăjirea piritei obișnuite, cât și a celei de floaie, a amestecurilor lor și a amestecurilor cu pirita carboniferă. Cuptorul este construit dintr-o manta verticală, cilindrică, de oțel carbon, căptușită cu cărămidă refractară, înaltă de 8 m și cu diametrul de 6 m (fig. 3). Cuptorul are 7 etaje și o platformă superioară de uscare. În interior se află montat un ax vertical pe care sînt fixate cîte două brațe la fiecare etaj al cuptorului, de care sînt montate o serie de gheare. Axul și brațele sînt rotite de un motor electric astfel ca să execute o rotație pe minut. Ghearele brațelor deplasează treptat pirita spre orificiul inelar din jurul axului pe care se trece de pe talerul de alimentare. La partea inferioară a cuptorului intră aerul prin 12 orificii circulînd în contracurent cu materialul

prăjit, care trece de sus în jos de la un etaj la altul. Cenușa din ultimul etaj se scurge în vagonete. Gazele circulă în cuptor de jos în sus și ies prin primul etaj de prăjire printr-un canal de gaze. Aceste cuptoare au o construcție greoaie și o productivitate de 200—250 kg FeS_2/m^3 în 24 h.

— *Cuptorul cu strat (pat) fluidizat* este construit dintr-o manta cilindrică de oțel căptușită cu cărămidă refractară și acoperită cu un capac (fig. 4). La baza cilindrului se află montat un grătar, numit distribuitor de aer, legat la o suflantă de alimentare cu aer. Cu ajutorul unui alimentator reglabil pirita este adusă dintr-un buncăr de depozitare în cuptorul de prăjire, unde granulele sînt menținute în suspensie de către aerul care intră pe la partea inferioară a cuptorului într-un curent de gaze ascendent. Debitul de pirita și de aer se reglează automat. Gazele de ardere conținînd SO_2 se evacuează printr-o tubulară laterală, montată sub capac, iar cenușa printr-o tubulară situată la partea inferioară a cuptorului. Aceste cuptoare înlocuiesc treptat pe cele cu vetre suprapuse, deoarece prezintă o serie de avantaje. În primul rînd productivitatea este de trei ori mai mare, concentrația SO_2 din gazele de ardere ajunge la 9—12%, suprafața construită este mică

și posibilitatea de automatizare completă. Poate folosi mine-reuri sărace în sulf, permite recuperarea căldurii dezvoltate în stratul fluidizat, iar conținutul sulfului în cenușă scade

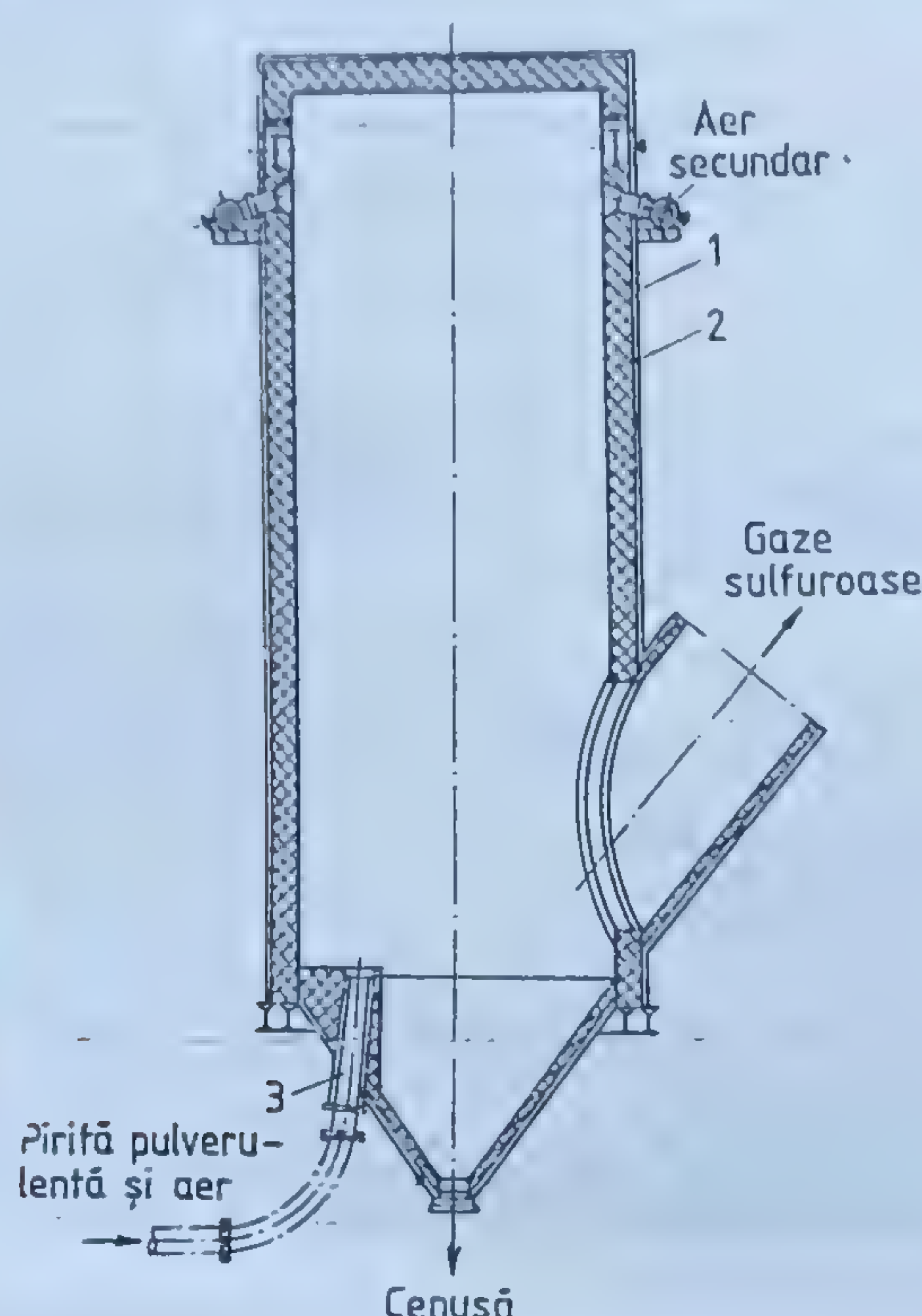


Fig. 4. Cuptor pentru prăjirea piritei în pat fluidizat: 1 — mantă; 2 — căptușeală; 3 — injector.

plină la 0,6%. În țara noastră, fabricile noi și majoritatea fabricilor vechi de acid sulfuric de la Năvodari, Valea Călugărească, Turnu Măgurele, Brăila etc. sînt prevăzute cu astfel de instalații moderne de obținere a SO_2 .

Sin. *Bioxid de sulf*

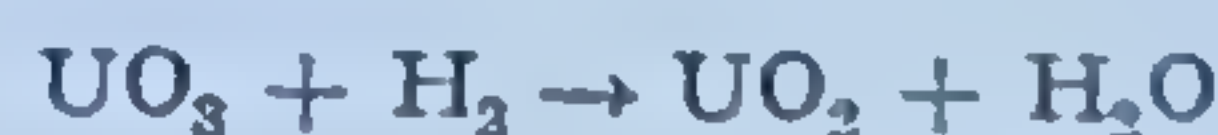
Bibl.: Iovu, M., *Industria chimică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972; Marcu, Gh., Brezeanu, Maria, ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

DIOXID DE TORIU, ThO_2 , masa mol. 264,12, pulbere albă, cristalizată în rețea cubică de tip fluorină, d 10, p.t. 3400°C , p.f. 4400°C , insolubil în apă rece sau caldă, solubil în acid sulfuric cald, insolubil în baze. Are proprietăți semiconductoare de tip *n*. Datorită proprietăților refractare se utilizează ca material ceramic, din care se confecționează creuzetele în care se lucrează cu topituri metalice. În amestec cu oxizi formează sisteme refractare ca: $\text{ThO}_2 + \text{MgO}$; $\text{ThO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{ThO}_2 + \text{ZrO}_2$; $\text{ThO}_2 + \text{UO}_2$; $\text{ThO}_2 + \text{PuO}_2$, ultimele două fiind utilizate în reactoarele nucleare. În condiții normale nu este conductiv, dar la temperaturi ridicate, conductibilitatea electrică este mare. În prezență de 1% Ce are o puternică emisie în vizibil la temperaturi mari, fapt pentru care este folosit în becurile de gaz Auer. ThO_2 se utilizează și în calitate de catod în lămpile electronice, deoarece are o emisie termionică mare. Catodul, încălzit la o temperatură ridicată, emite un curent apreciabil, chiar dacă după activare prin încălzire, se lucrează la rece. Produsul obținut prin calcinare la temperaturi înalte este foarte inert și nu este atacat de acizi. Dacă este calcinat în amestec cu boraxul se obține o formă cristalină inertă. Pentru utilizarea în scopuri nucleare, ThO_2 se sinterizează pe baza unui tratament termic care-i îmbunătățește mult rezistența mecanică și conducibilitatea

electrică. Este luminescent, higroscopic și absoarbe gazele cu rapiditate. Calcinat este insolubil în aproape toți acizii. Se dizolvă prin tratare cu acid sulfuric concentrat, se usucă și apoi se tratează cu disulfat de sodiu. Are putere catalitică în toate reacțiile de oxidare și de reducere catalitică. Obținerea ThO_2 pornește de la o soluție azotică $\text{Th}(\text{NO}_3)_3$, din care toriul se precipită cu oxalat. După filtrare, oxalatul se spală, se usucă și se calcinează la 800°C , cînd trece în ThO_2 . De asemenea, se poate descompune hidroxidul, azotatul, carbonatul și sulfatul.

Sin. *Bioxid de toriu*

DIOXID DE URANIU, UO_2 , masa mol. 270,07, pulbere de culoare brună, violetă, neagră, cristalizat în rețea cubică de tip fluorinei, d 10, 9, p.t. 2176°C , chimic stabil, insolubil în apă și alcalii, se dizolvă lent în acizi cu formare de săruri de uraniu, iar în prezența oxidanților cu formarea sărurilor de uranil. Este stabil în mediu reductor, iar în mediu oxidant numai într-un anumit interval de temperatură. Are proprietăți semiconductoare de tip *p* și este paramagnetic, la 28 K suferind o tranziție feromagnetică. Încălzit în aer sau oxigen, UO_2 este ușor oxidat, rezultînd diverse faze intermediare la oxidul U_3O_8 . Dintre oxizii uraniului, UO_2 este cel mai important, deoarece poate fi utilizat ca atare sub formă de combustibil nuclear. Totodată el este un intermediar în procesul fabricării tetrafluorurii de uraniu, materie primă din care se obține hexafluorura de uraniu sau uraniul metalic. Metoda cea mai utilizată pentru obținerea UO_2 la scară industrială și de laborator constă în reducerea U_3O_8 sau UO_3 cu hidrogen, la $600 \dots 900^\circ\text{C}$:



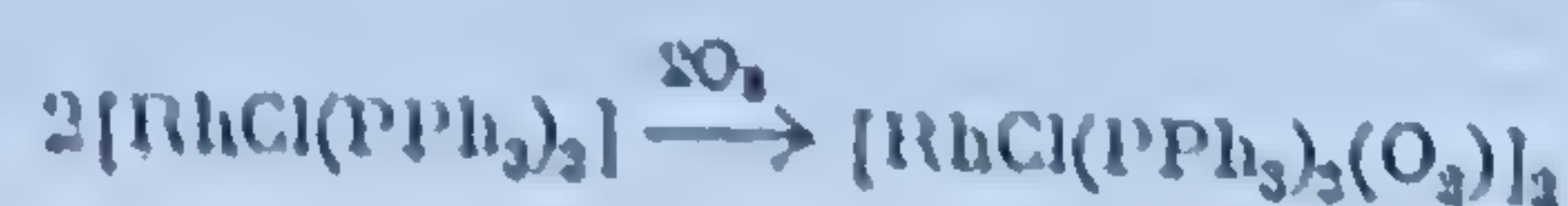
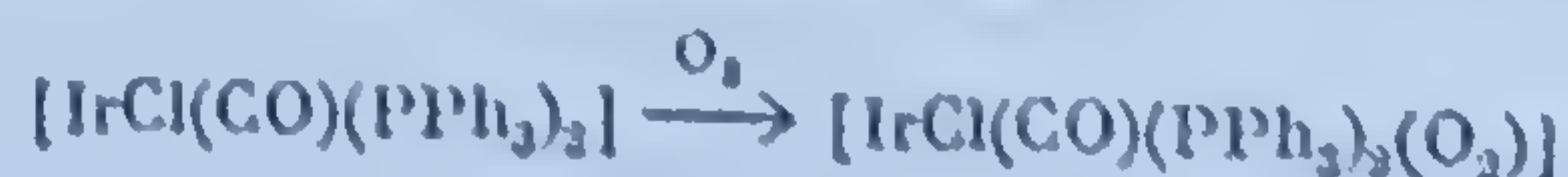
Reducerea se realizează în instalații continue în pat fluidizat. Aici se introduce oxidul sub formă de pulbere, prin care se barbotează gazul reductor (H_2). În unele cazuri ca agent reductor se folosește amoniacul care, la temperatură ridicată, disociază în N_2 și H_2 . Oxizii uraniului pot fi reduși și cu alți agenți, cum sînt monoxidul de carbon și metanul. În cazul reducerii cu monoxid de carbon au loc reacțiile:



Pentru a evita comportarea sa piroforică, UO_2 se sinterizează la temperaturi mai mari ca 900°C . Solubil în acizi, UO_2 este practic insolubil în apă și alcalii. Încălzit în oxigen trece în U_3O_8 .

Sin. *Bioxid de uraniu*

DIOXIGENO-COMPLECȘI, compuși coordinativi ai metalelor tranziționale, din clasa aducților, care fixează reversibil oxigenul molecular, denumiți și transportori sintetici de oxigen (v. tabelul 1). Pentru ca un compus coordinativ să aibă capacitatea de a fixa oxigenul molecular, în calitate de ligand, trebuie să îndeplinească cel puțin următoarele condiții: să fie nesaturat din punct de vedere coordinativ sau să poată genera specii nesaturate prin disociere în soluție; să conțină în sfera de coordonare liganzi slabi (voluminoși, ușor polarizabili), cum sînt fosfinele, arsinele, monoxidul de carbon etc. Majoritatea d.-c. se formează prin interacțiunea oxigenului molecular cu complecși ai ionilor de metale tranziționale, cum sînt cei de mangan, fier, cobalt, rutheniu, rodiu, iridiu, în unele cazuri molibdenul și platina, metale cu configurația electronică d^7 , d^8 sau d^{10} . De exemplu:

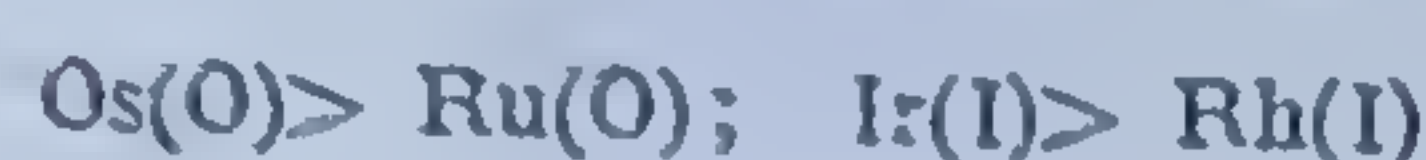


Tabelul 1

Exemple de dioxigeno-complecși

Elementul	Complexul	Natura ligandului
Mn	$[\text{MnLX}_2(\text{O}_2)]$	L = PR_3 , cisteină, dipiridil, aminoacizi, salicil-aldehide X = Cl, OH, Br, NCO, NCS, N_3 , CN
Ru	$[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO})\text{X}(\text{O}_2)]$	
Os	$[\text{Os}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2(\text{O}_2)]$	
Co	$[(\text{Co-Salen})_2\text{L}_2(\text{O}_2)]$	B = DMF, py, 4-amino-py, 4-metil-py L-h = histidină L = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCH}_2$ L = $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$
Rh	$[\text{Co}(\text{L-h})_2(\text{O}_2)]$	
Rh	$[\text{RhL}_2(\text{O})]^+$	
Ir	$[\text{RhL}(\text{Cl})(\text{O}_2)]$	X = Cl, Br, I, N_3 X = Cl; R = CH_3 ; X = Br
	$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)]$	
	$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{AsPh}_3)_2(\text{O}_2)]$	
	$[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{X}(\text{O}_2)]$	
Ni	$[\text{Ir}(\text{AsPh}_3)_2(\text{CO})\text{X}(\text{O}_2)]$	L = PPh_3 , AsPh_3 , SbPh_3 L = PPh_3 , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ L = PPh_3 , $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$
	$[\text{Ir}(\text{PPh}_3\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{O}_2)]$	
Pd	$[\text{IrL}_3\text{Cl}(\text{O}_2)]$	
Pt	$[\text{NiL}_2(\text{O}_2)]$	
	$[\text{PdL}_2(\text{O}_2)]$	
	$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)]$	

Reactivitatea față de oxigen crește de la metalele tranzitionale din seria a II-a la cele din seria a III-a:



iar pentru complecșii micști ai aceluiași metal, ea este mărită de prezența liganzilor σ -donori puternici și a liganzilor polarizabili. De fapt, în urma interacțiunii oxigenului molecular cu compușii coordinativi se pot produce mai multe tipuri de reacții, fără a fi posibil să se decidă care dintre ele pot genera aducți stabili și la care reacția de oxidare merge mai departe. Dintre aceste reacții se remarcă: formarea unui d.-c. mononuclear cu sau fără înlocuirea vreunui ligand, formarea unui aduct dimer sau dinuclear, oxidarea ligandului fără îndepărtarea acestuia din complex, înlocuirea ligandului oxidat prin intermediul oxigenului molecular.

În general, reacția cu oxigenul molecular decurge rapid, de multe ori d.-c. rezultat fiind el însuși sensibil la oxigenul molecular. Din această cauză d.-c. trebuie izolați într-un timp cât mai scurt din soluție și prelucrați în atmosferă inertă. În general, stoechiometria acestor reacții nu este cunoscută, deoarece oxidarea necesită în majoritatea cazurilor mai mult decât un mol de oxigen.

Structură și proprietăți. La interacțiunea cu complecșii metalelor tranzitionale, molecula de O_2 este, în general, un acceptor de electroni, fapt confirmat prin numeroase studii fizico-chimice. La fixarea oxigenului, un rol important îl au proprietățile electrodonoare ale metalului (energia orbitalilor d ocupați). În general, d.-c. se formează cu metale tranzitionale în stări de oxidare inferioare, având proprietăți electrodonoare suficient de mari pentru asigurarea transferului de sarcină, dar nu atât de mari încât să provoace ruperea legăturii $\text{O}-\text{O}$. Pe baza datelor structurale, d.-c. pot fi: mononucleari, simetrici sau asimetrici, sau dinucleari (fig. 1).

D.-c. mononucleari 1:1 simetrici și diamagnetici au o structură ciclică, în care cei doi atomi de oxigen sînt situați la aceeași distanță de ionul metalic, lungimea medie a celor două legături $\text{M}-\text{O}$, egale, fiind de 2,08 Å. Distanța internă $\text{O}-\text{O}$, care este un parametru structural important, este mai lungă decât în O_2 liber, și anume 1,30 Å la complecșii care adăunează reversibil oxigenul și de 1,4–1,6 Å în cazul celor cu adăune reversibilă. Caracteristică pentru acești compuși este prezența unei benzi de absorbție în IR în re-

giunea 800–900 cm^{-1} , frecvența ei nedepinzând de lungimea legăturii $\text{O}-\text{O}$. În cazul compușilor cu structură ciclică se formează următoarele legături chimice: o legătură σ prin

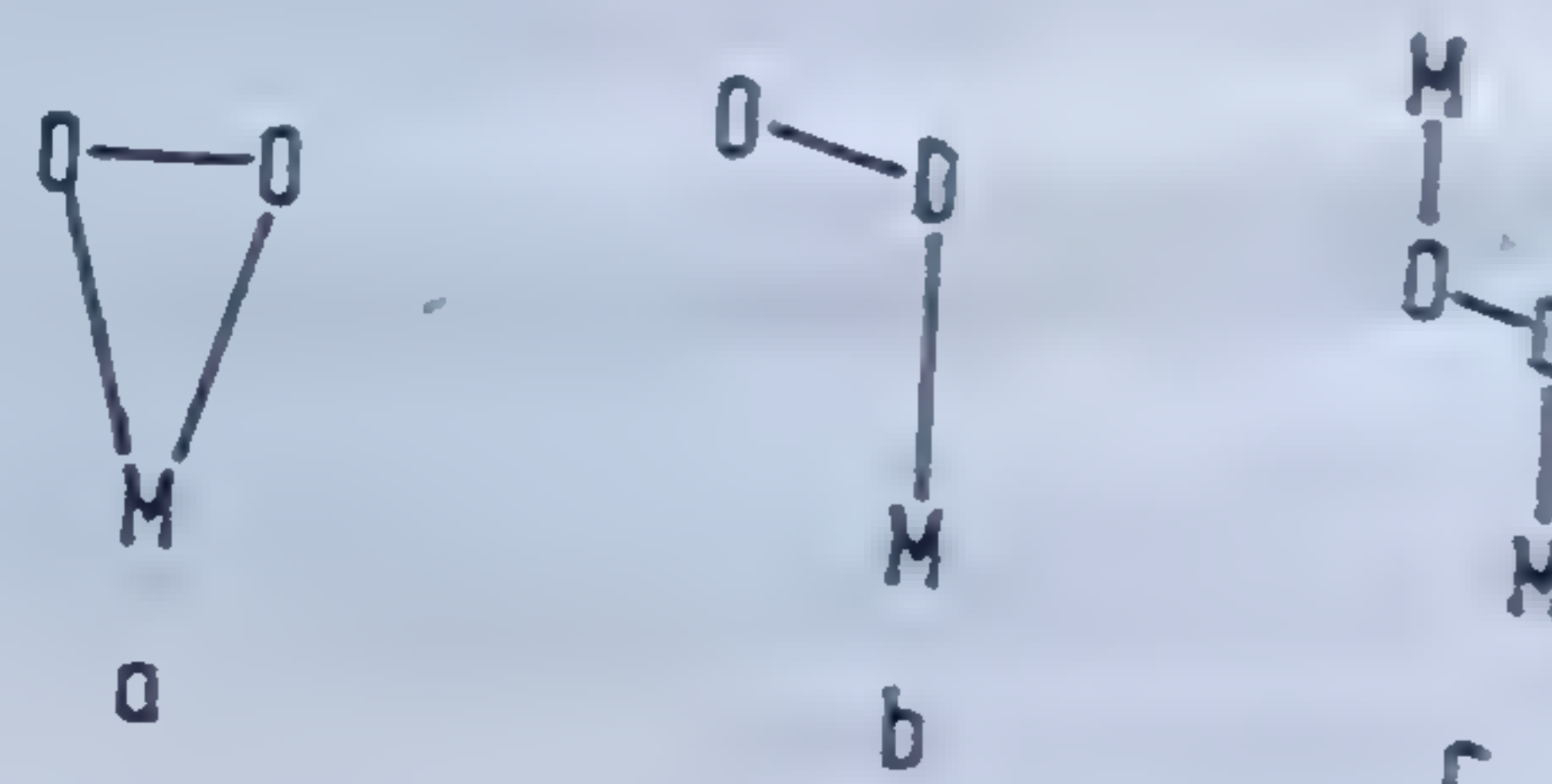


Fig. 1. Tipuri structurale de dioxigeno-complecși: a — complecși mononucleari simetrici; b — complecși mononucleari asimetrici; c — complecși dinucleari.

interacțiunea unui orbital de legătură ocupat al oxigenului, cu un orbital atomic al metalului, de simetrie corespunzătoare, două legături π prin interacțiunea unui orbital d ocupat al metalului, cu orbitalii π^* neocupați ai oxigenului (fig. 2).

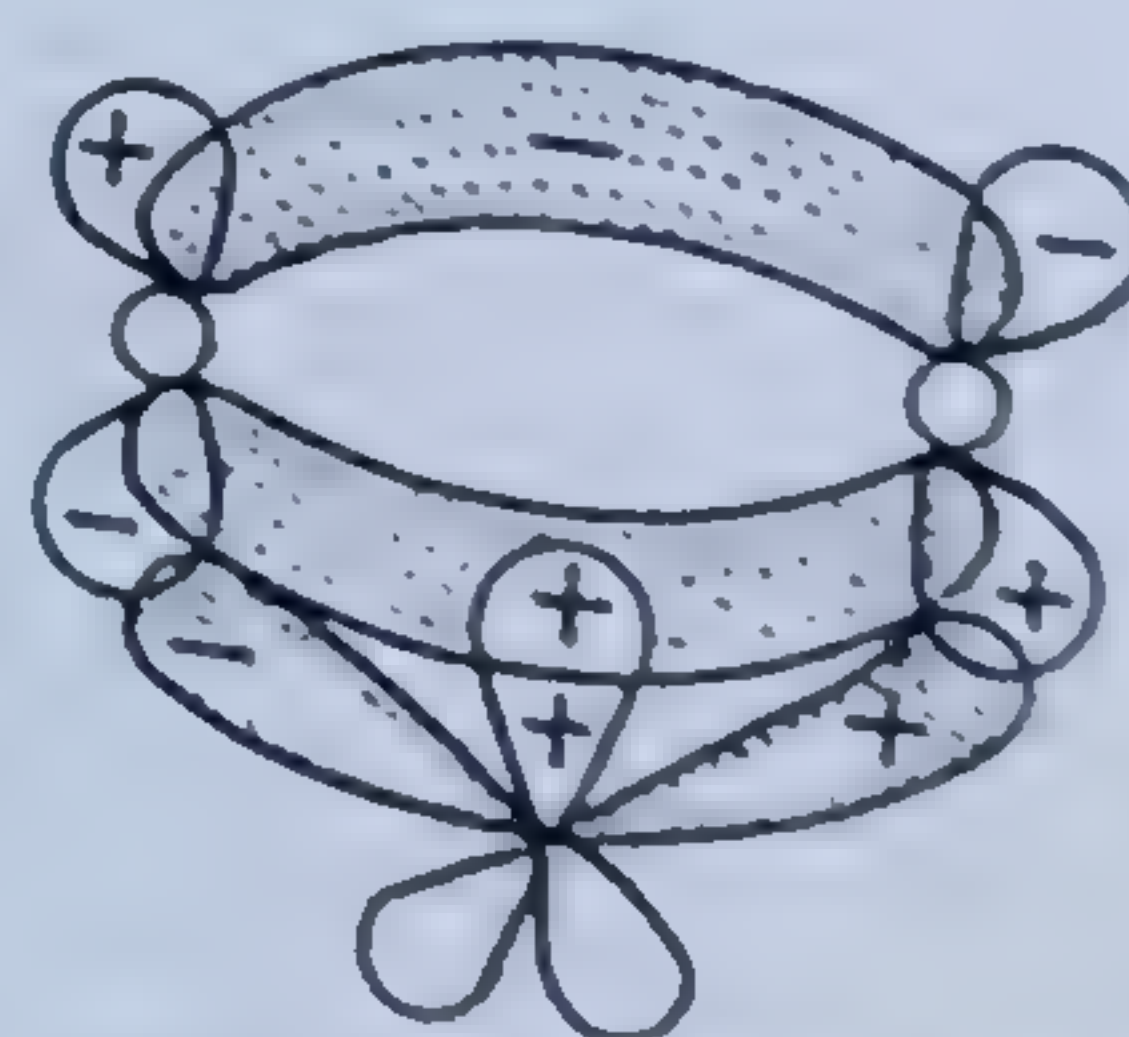
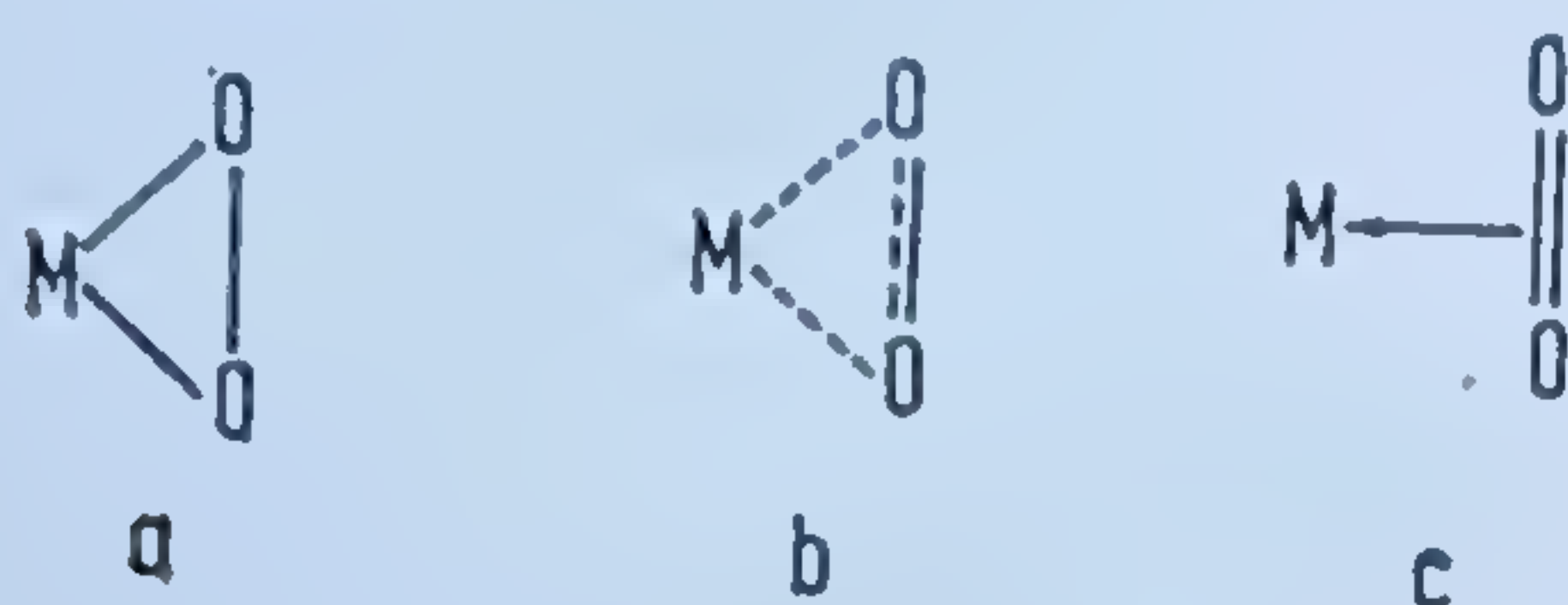


Fig. 2. Formarea legăturilor metal- O_2 în cazul complecșilor cu structură ciclică.

În funcție de contribuția celor două tipuri de transferuri de sarcină între orbitalii ionului metalic și ai moleculei de oxigen, se pot deosebi mai multe tipuri de legătură metal-oxigen (fig. 3):

— legături realizate în urma unui transfer maxim de sarcină de la metal în orbitalii π^* al oxigenului, când lungimea legăturii O—O este echivalentă cu a unei legături simple (fig. 3, a);

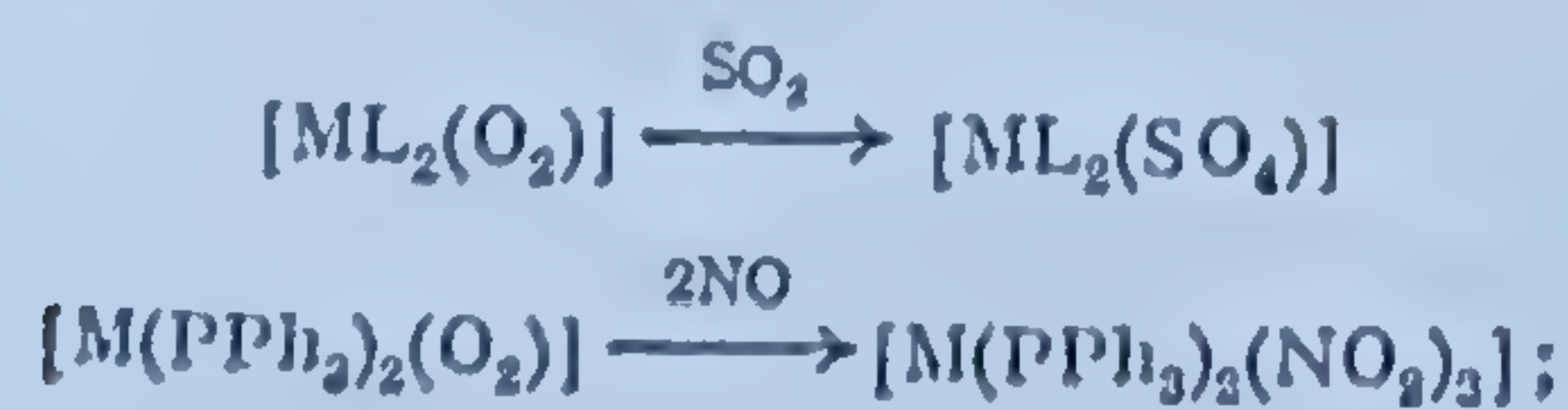


— legături care se stabilesc prin transfer de sarcină de la O₂ la metal și cărora le corespunde o alungire a legăturii O—O (fig. 3, c);

— legături intermediare (fig. 3, b).

Exemple de d.-c. mononucleari simetrici sînt compușii de iridiu de tipul: $[\text{IrO}_2(\text{CO})\text{X}(\text{PPh}_3)_2]$; X = Cl, Br, I.

D.-c. mononucleari asimetrici unghiulari se caracterizează prin aceea că au numai un atom de oxigen legat de metal (fig. 1, b), cele două distanțe M—O fiind egale. Spectrele IR ale acestora prezintă o bandă de absorbție în regiunea 1120—1140 cm^{-1} , care reamintește vibrația de valență $\gamma(\text{O—O})$ a ionului superoxid, localizată la 1145 cm^{-1} , fapt care pledează în favoarea oxigenului sub formă de ligand superoxid, cum este cazul în complexii de tip $[\text{Co}(\text{acacen})\text{O}_2]$ unde $\text{ac} = \text{MFF}$, py, $\text{CH}_3\text{-py}$, CN-py , N-py . D.-c. dinucleari se caracterizează prin prezența unor legături de tip M—O—O—M (fig. 1, c) în care ligandul O₂ îndeplinește funcția de punte între ionii metalici, cum este cazul în $[\{\text{Co-Salen}\}_2\text{O}_2(\text{DMF})_2]$. În mediu apos sau acid, d.-c. se descompun cu formare de apă oxigenată, iar sub acțiunea agenților reducători trec în complexi nesaturați din punct de vedere coordinativ. Reacțiile de substituție cu liganzi nucleofili puternici conduc la eliberarea de oxigen molecular. De fapt, cea mai importantă particularitate a reacțiilor de adiție a oxigenului la unii compuși coordinativi ai metalelor tranzitionale este reversibilitatea lor. Sisteme ușor reversibile sînt acelea în care liganzii pot funcționa atât ca donori, cît și ca acceptori de electroni, capabili să compenseze cel puțin parțial modificarea reversibilă a densității de electroni care se produce la ionul metalic în cursul unei reacții de acest gen. În unele cazuri s-au înregistrat deosebiri între oxigenarea compușilor în stare solidă sau în soluție. Astfel, d.-c. de Co-Salen cu inel aromatic substituit în anumite poziții, nu pot fi oxigenați în stare solidă. Cauza inactivității față de O₂ în stare solidă este atribuită structurii cristaline, unde apare un efect de „autoprotecție” a cristallului cu împachetare compactă, care nu lasă goluri ce ar putea permite difuzarea oxigenului. Dacă în condiții blînde, fără catalizatori, oxigenul molecular nu reacționează cu SO₂, CS₂, CO, NO₂, izocianuri alcaline, cu aldehide și cetone sau cu trifenilfosfină, d.-c. metalelor din grupa VIII B a sistemului periodic reacționează cu toate aceste substraturi formînd, în general, complexi în care substratul figurează ca un ligand oxidat. De exemplu:



D.-c. manganului (II). Complexii de tipul $[\text{MnLX}_2]$, în care L = fosfină terțiară, iar X = halogenură, izotiocianat, au proprietatea de a lega rapid și elibera oxigenul molecular la temperatură și presiune normale, în stare solidă și în soluție. Oxigenarea lor este un proces reversibil, putînd parcurge mii de cicluri de captare și eliberare de O₂. Sinteza complexilor

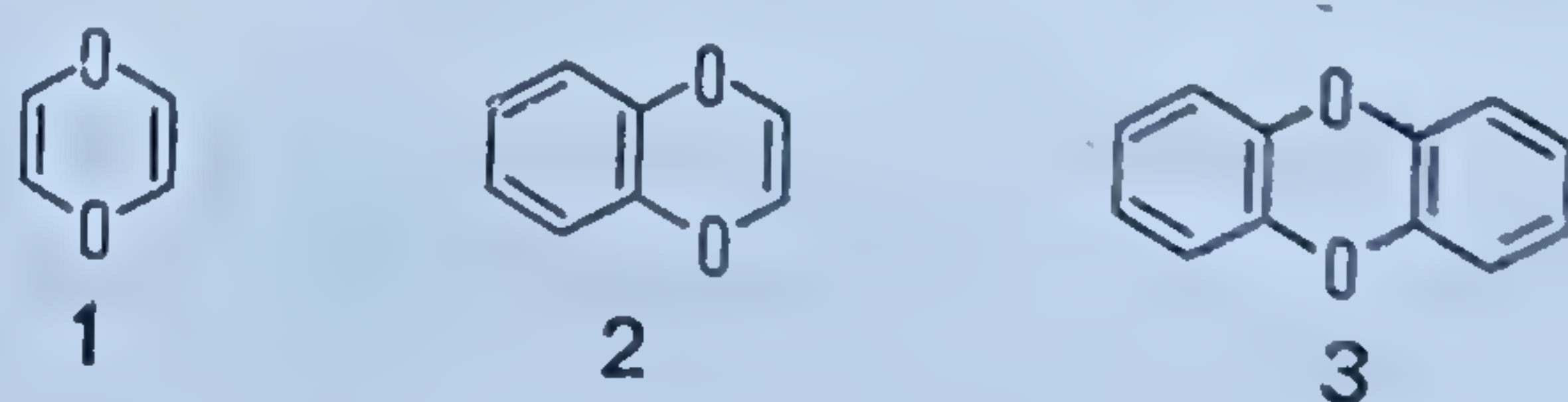
de tipul MLX_2 se face prin refluxarea dibalogenurii de mangan în tetrahidrofuran, pînă se obține o soluție clară. După răcire la temperatura camerei, lucrînd tot timpul în atmosferă de azot, se continuă agitarea încă 2 h, apoi soluția se concentrează prin evaporare, pînă are loc precipitarea. Compușul obținut se filtrează și se usucă în vacuum peste P₂O₅.

D.-c. cobaltului (II), cel mai important, sînt de tipul $[\{\text{Co-Salen}\}_2\text{L}_2\text{O}_2]$; $[\text{Co}(\text{acacen})\text{B.O}_2]$; B = DMF, py, 4-amino-py, 4-metil-py, 4-ciano-py; $[\text{Co}(\text{L-h})_2\text{O}_2]$ unde L.h = L-histidină. Sinteza lor se face tratînd complexi de cobalt (II) cu structură plan-pătrată cu o soluție fierbinte alcoolică de bază Schiff, lucrînd în atmosferă de azot. Soluția obținută separă la rece cristale roșii sau brun-roșietice. Aceștia fixează reversibil oxigenul. D.-c. cobaltului au fost utilizați pentru obținerea oxigenului din aer necesar sudării pe baza unui procedeu discontinuu. De asemenea, d.-c. de mangan (II) stă la baza unui procedeu modern neconvențional de separare a oxigenului din aer în stare pură, oferind avantaje considerabile față de metoda criogenică, energointensivă. Un interes deosebit îl prezintă reacțiile oxigenului coordinat cu diferite substraturi (SO₂, NO, CO, NO₂, R₂CO, RCHO, CS₂), care constituie modele pentru studiul reacțiilor de oxidare catalizate într-o serie de procese industriale, cum sînt cele de conversie a SO₂ la SO₃, pe catalizator de platină, sau de fabricare a acidului azotic prin oxidarea amoniacului. Totodată, d.-c., putînd lega oxigenul la o presiune parțială aproximativ egală cu zero, se constituie ca un material excelent pentru eliminarea urmelor fine de oxigen din gazele rare. La fel de important este și interesul biologic față de acești purtători de oxigen, care imită hemoglobina și constituie modele de studiu pentru cercetarea mecanismelor de oxigenare reversibilă în țesuturile biologice.

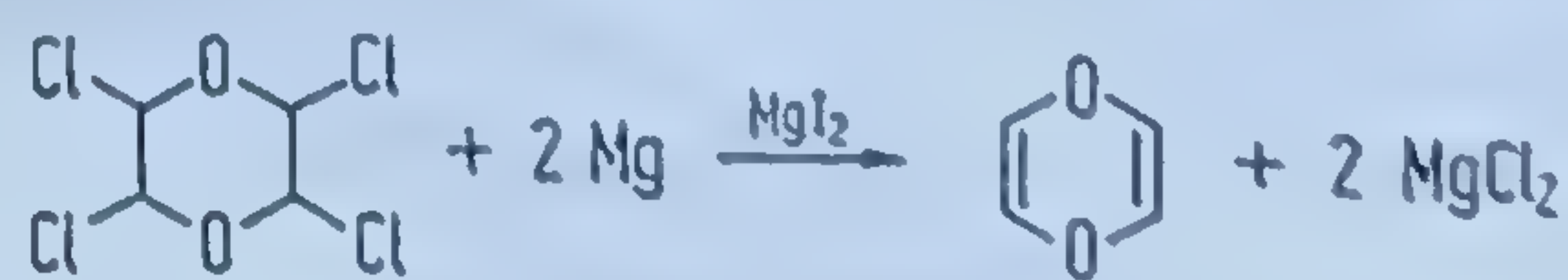
Sin. Aduceți cu oxigen, Complecși dioxigenici

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1984.

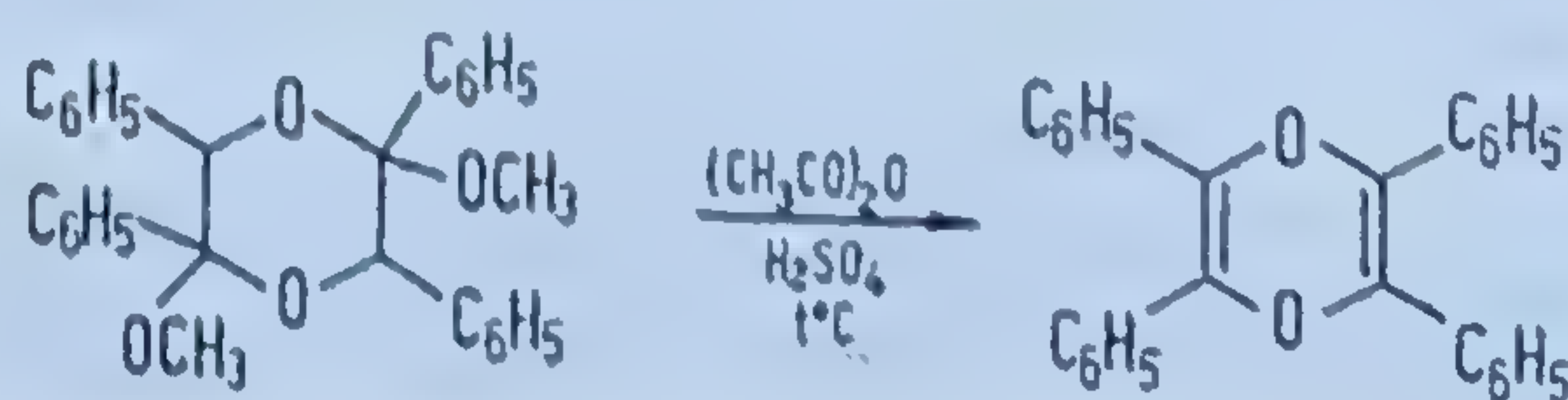
DIOXINE, compuși organici ce conțin în moleculă un heterociclu nesaturat de șase atomi din care doi atomi de oxigen. Cel mai important reprezentant este 1,4-d., 1, lichid cu p.f. 73...78°C. Se cunosc, de asemenea, derivați în care ciclul dioxinic este condensat cu unul (benzo-1,4-d., 2) sau două (dibenzo-1,4-d., 3, solid cu p.t. 11°C) inele benzenice.



1,4-D., heterociclu de bază al clasei, se obține din 2,3,5,6-tetracloro-1,4-dioxan prin tratare cu MgI_2 și Mg în dibutiletet:



1,4-D. substituite se obțin prin metode particulare. Do exemplu, 2,3,5,6-tetrafenil-1,4-d. se poate prepara din 2,5-dimetoxi-2,3,5,6-tetrafenil-1,4-dioxan prin refluxare cu anhidridă acetică în prezență de acid sulfuric sau alți catalizatori ca ZnCl_2 sau FeCl_3 :

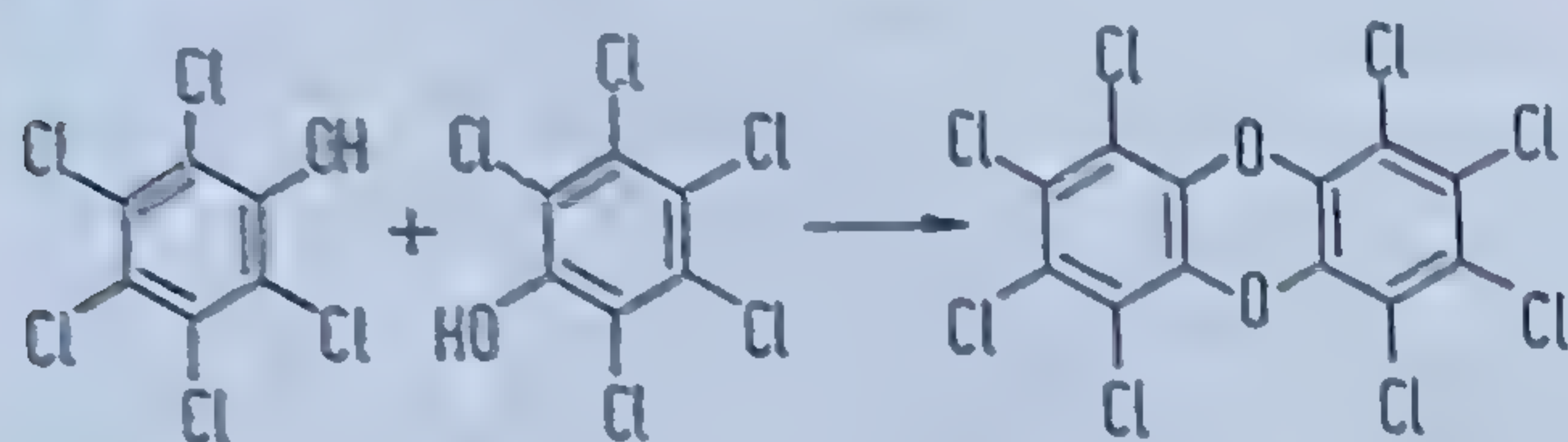


DIOXIZI

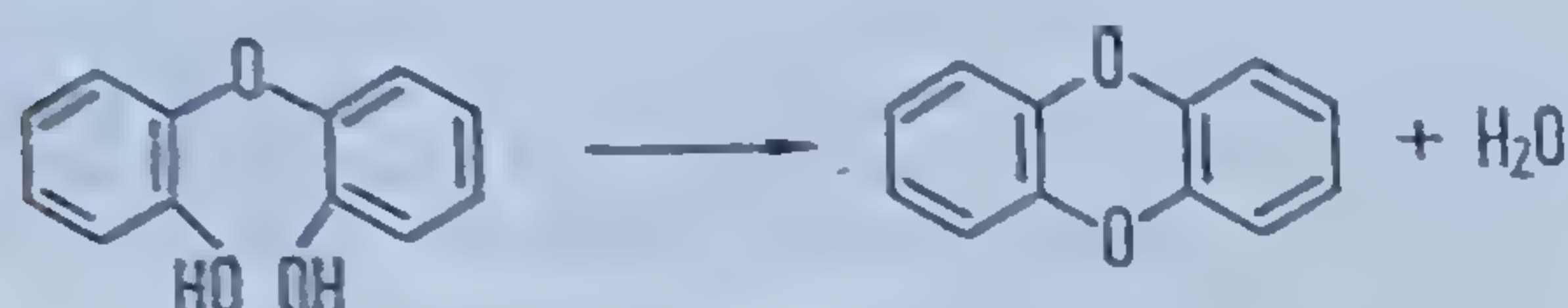
În seria dibenzo-1,4-d. metoda uzuală de obținere este eliminarea de hidracid din 2-halogenofenoli, în prezența unei baze (KOH, NaOH) sau a acetatului de cupru ca agenți de condensare:



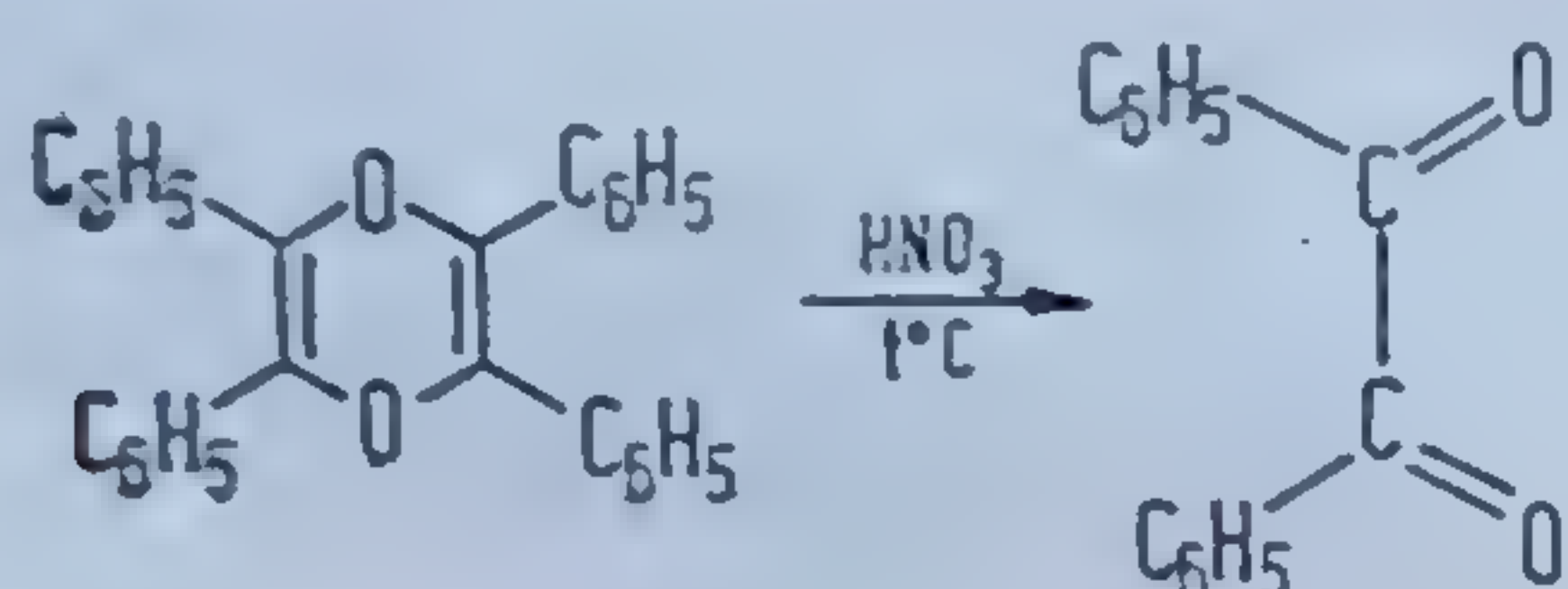
Pornind de la derivați ai 2-clorofenolului se obțin dibenzo-1,4-d. substituite. Astfel, din pentaclorfenoli se formează octaclordibenzo-1,4-d.:



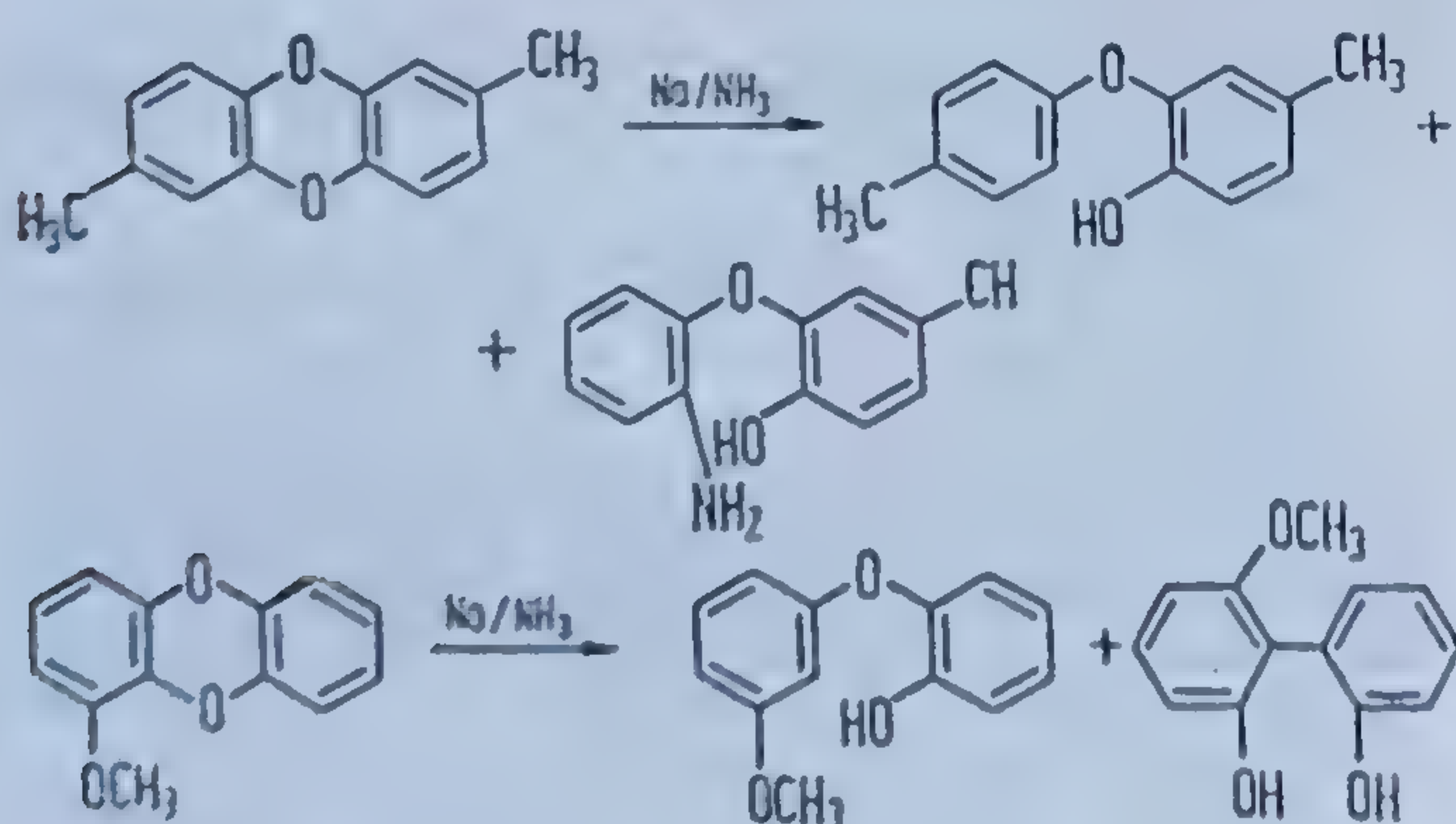
Dibenzo-1,4-d. se mai poate prepara și prin încălzirea la 180°C a bis(2-hidroxifenil) eterului cu acid bromhidric, în prezența fosforului roșu:



Oxidarea 1,4-d. cu acetat de mercur, acid azotic, acid hipobromos în cloroform sau cu soluție apoasă de iod conduce la distrugerea heterocicului cu formare α -dicetone:

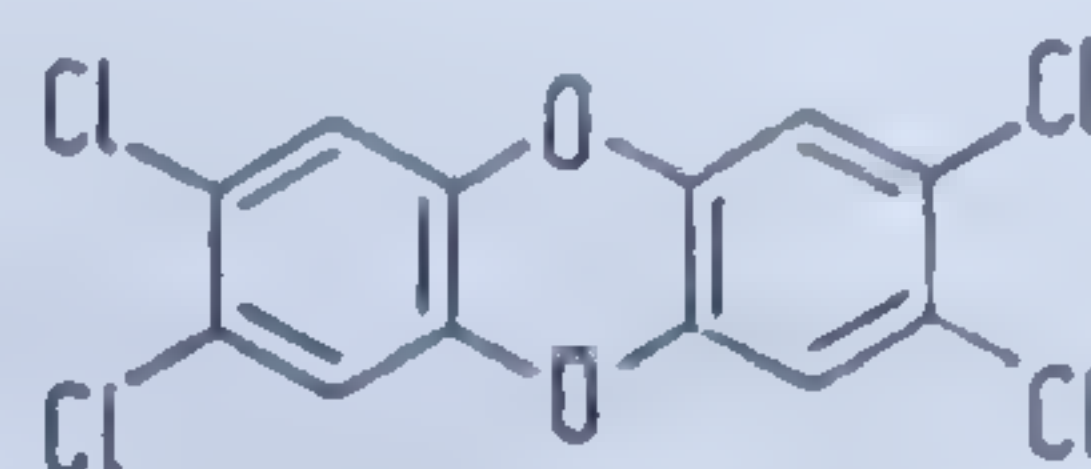


Reducerea dibenzo-1,4-d. ca și a metil- sau metoxi-derivaților săi cu sodiu și amoniac lichid duce la ruperea legăturii eterice cu formare de derivați ai 2-hidroxidifenileterului, alături de produși de amonoliză sau alți produși secundari:



În cursul procesului de fabricație a erbicidului 2,4,5-T (acidu 2,4,5-triclorofenoxiacetic), în faza de fabricare a 2,4,5-triclorofenolului prin hidroliza tetraclorobenzenului, cu precauție dacă se lucrează în condiții insuficient controlate, poate apărea

2,3,6,7-tetraclorodibenzo-1,4-d. Acest compus extrem de toxic este nu numai cel mai toxic din seria d., ci și una dintre cele mai toxice substanțe sintetizate de om ($DL_{50} = 115 \mu\text{g/kg}$ la iepure).



S-a constatat că sinteza nedorită a acestei substanțe survine nu numai în cursul sintezei erbicidului 2,4,5-T, ci și în alte sinteze ce au ca intermediari clorofenoli. Odată sintetizată ea este extrem de dificil de distrus. Această substanță, ce și-a câștigat o tristă celebritate prin toxicitatea, mutagenitatea și dificultatea distrugerii ei este cunoscută publicului larg sub denumirea de „dioxină”.

DIOXIZI, combinații chimice ale oxigenului cu elementele nemetale, de tipul EO_2 , sau cu elementele metalice, de tipul MO_2 .

D. elementelor nemetale, EO_2 ; $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{N}, \text{P}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Cl}, \text{Br}$. D. de carbon, azot, clor și brom se deosebesc esențial de omologii din grupă având structură angulară cu excepția d. de carbon, a cărei structură este liniară, triatomică și simetrică (v. *Dioxid de carbon*). Moleculele de NO_2 , SO_2 , ClO_2 și BrO_2 prezintă o structură angulară, simetrică, triatomică, plană, care acceptă rezonanță între structuri mezo-

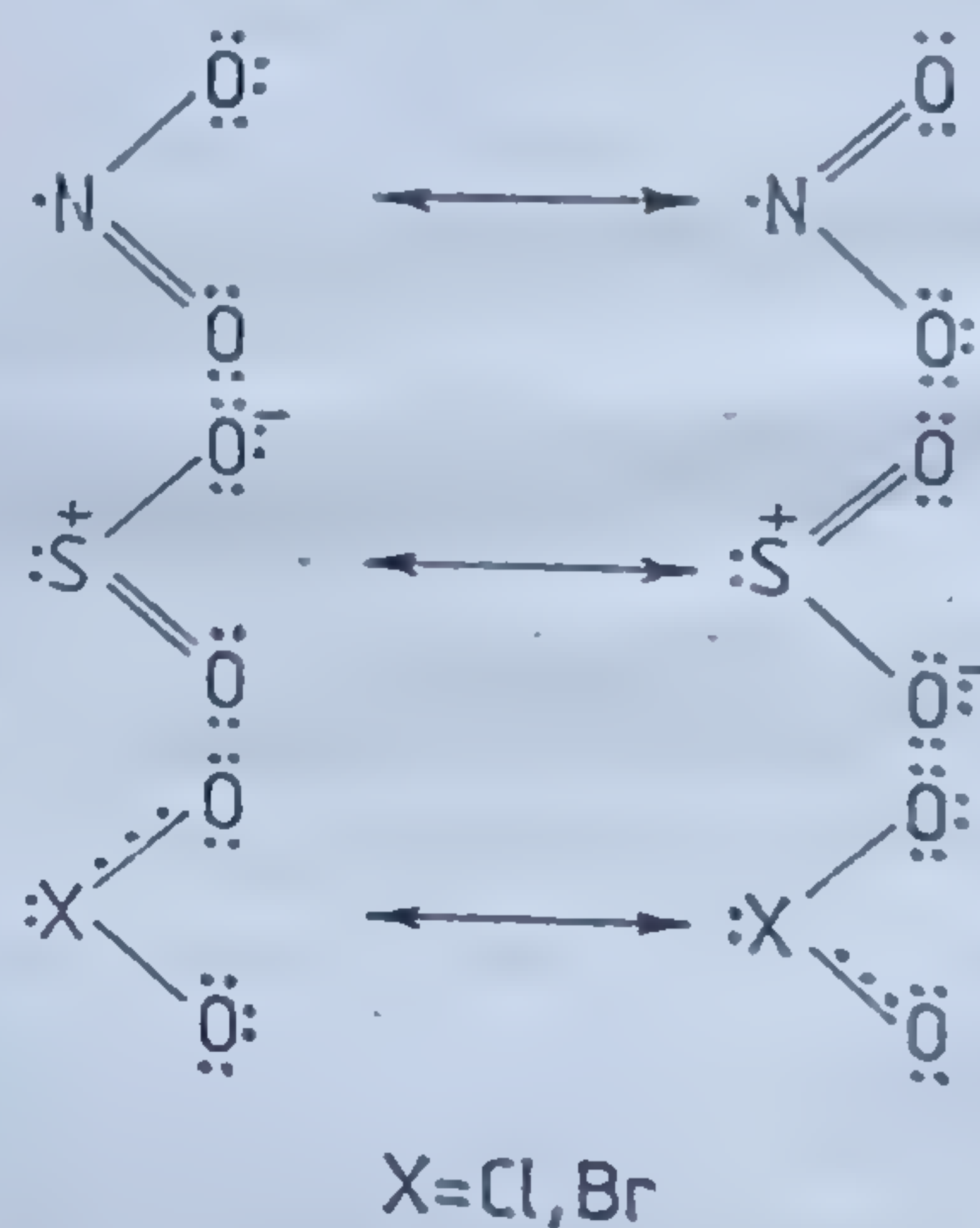


Fig. 1. Structura angulară a moleculelor de NO_2 , SO_2 , ClO_2 și BrO_2 .

Între atomul central și cei doi atomi de oxigen, moleculele lor mai conțin și câte o legătură π , delocalizată în cazul SO_2 , ClO_2 și BrO_2 . Totodată, moleculele de NO_2 , ClO_2 și BrO_2 conțin și câte un electron necuplat pe atomul de azot, respectiv halogen, conferindu-le proprietăți paramagnetice, culoare vaporilor și capacitatea de a dimeriza (fig. 2). Aceste structuri

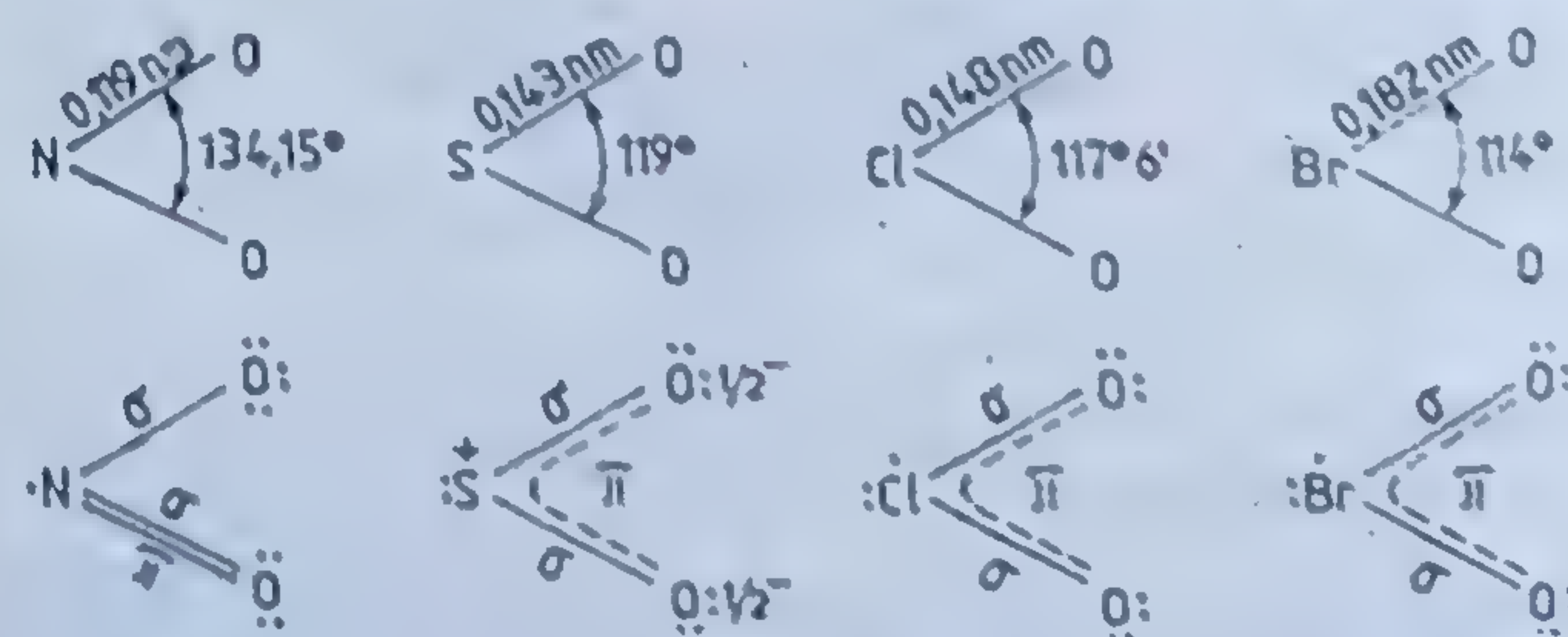
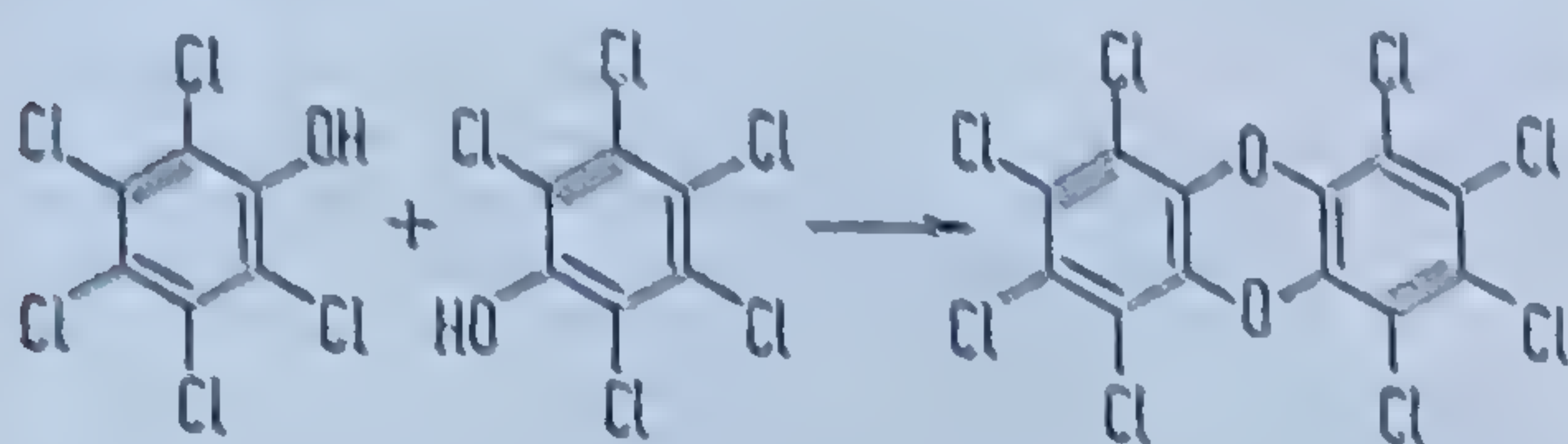


Fig. 2. Date structurale ale dioxizilor corespunzători elementelor nemetale.

În seria dibenzo-1,4-d., metoda uzuală de obținere este eliminarea de hidracid din 2-halogenofenoli, în prezența unei baze (KOH, NaOH) sau a acetatului de cupru ca agent de condensare:



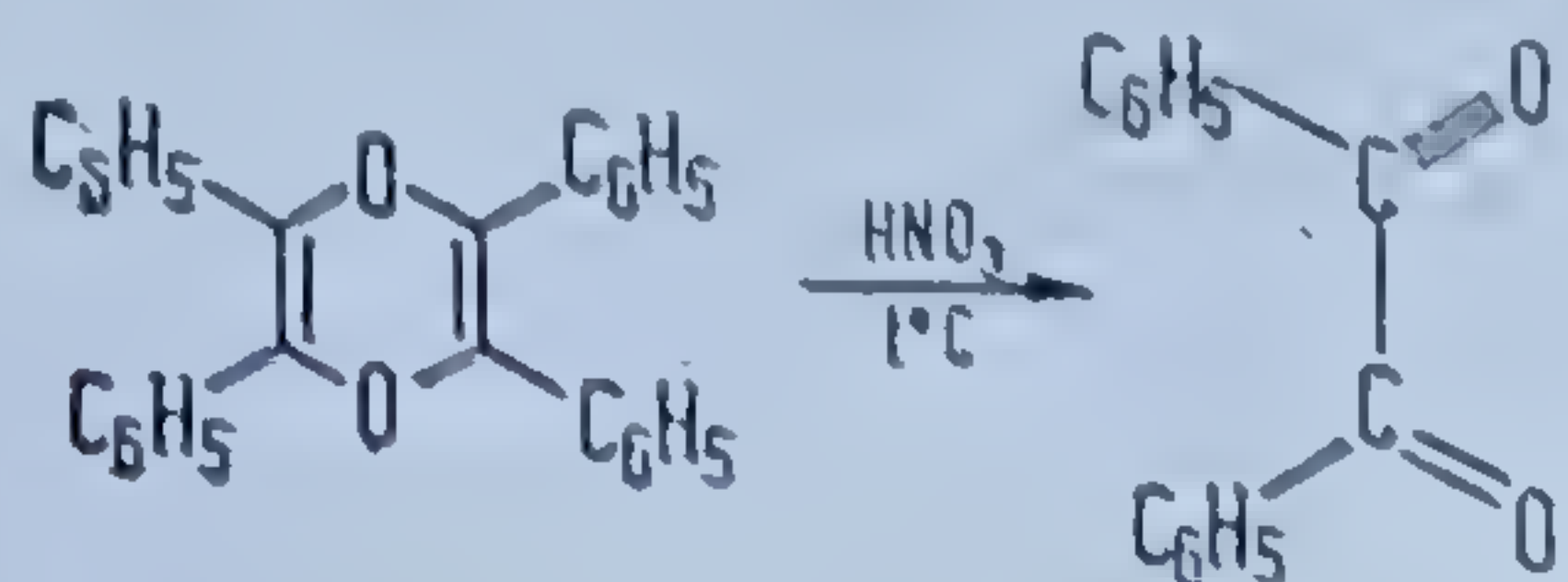
Pornind de la derivați ai 2-clorofenolului se obțin dibenzo-1,4-d. substituiți. Astfel, din pentaclorfenoli se formează octaclordibenzo-1,4-d.:



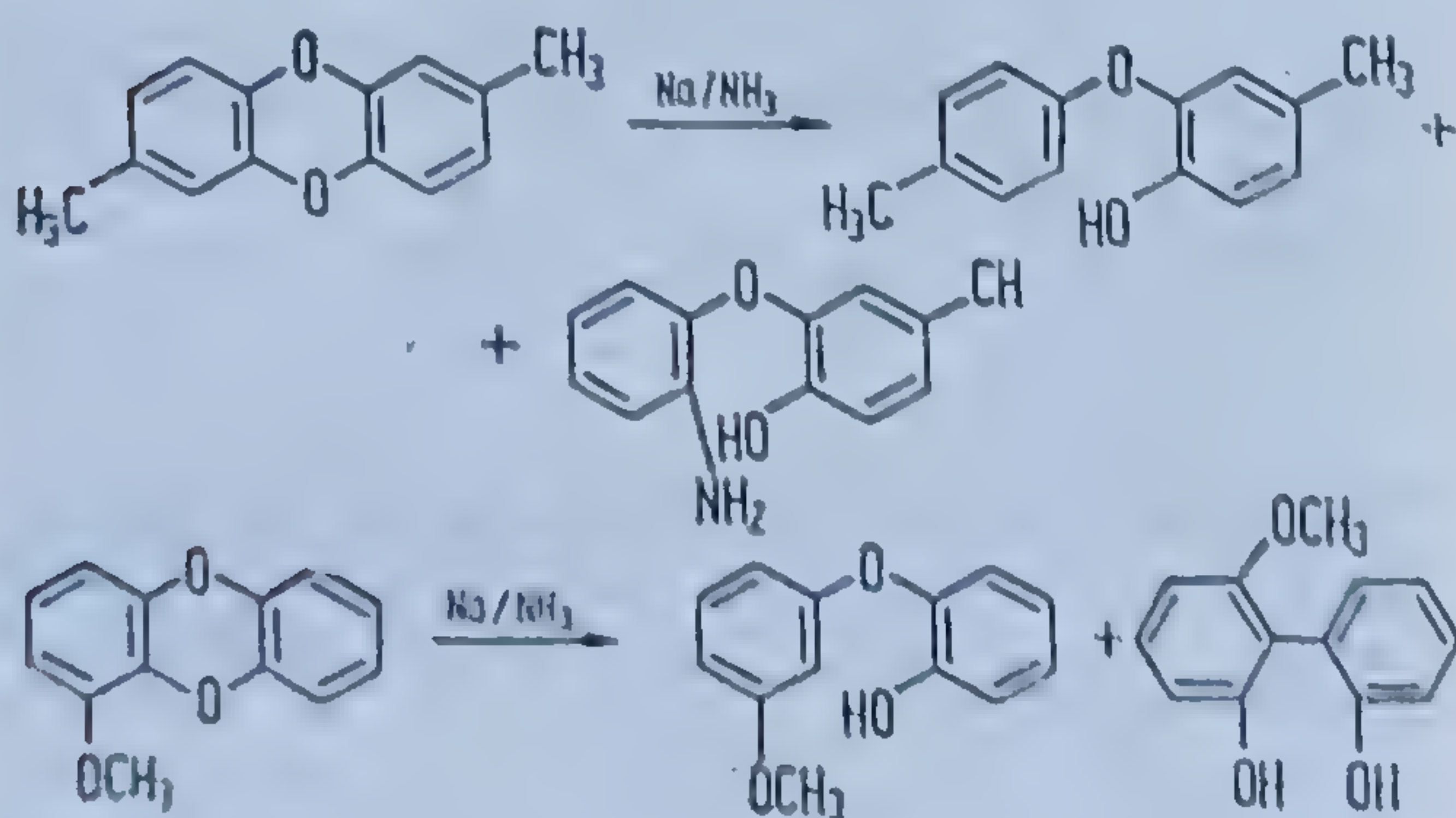
Dibenzo-1,4-d. se mai poate prepara și prin încălzirea la 180°C a bis(2-hidroksifenil) eterului cu acid bromhidric, în prezența fosforului roșu:



Oxidarea 1,4-d. cu acetat de mercur, acid azotic, acid hipobromos în cloroform sau cu soluție apoasă de iod conduce la distrugerea heterociclicului cu formare α -dicetone:



Reducerea dibenzo-1,4-d. ca și a metil- sau metoxi-derivaților săi cu sodiu și amoniac lichid duce la ruperea legăturii eterice cu formare de derivați ai 2-hidroksidifenileterului, alături de produși de amonoliză sau alți produși secundari:



În cursul procesului de fabricație a erbicidului 2,4,5-T (acidu 2,4,5-triclorofenoxiacetic), în fața de fabricare a 2,4,5-triclorofenolului prin hidroliza tetraclorobenzenului, cu precauție dacă se lucrează în condiții insuficient controlate, poate apărea

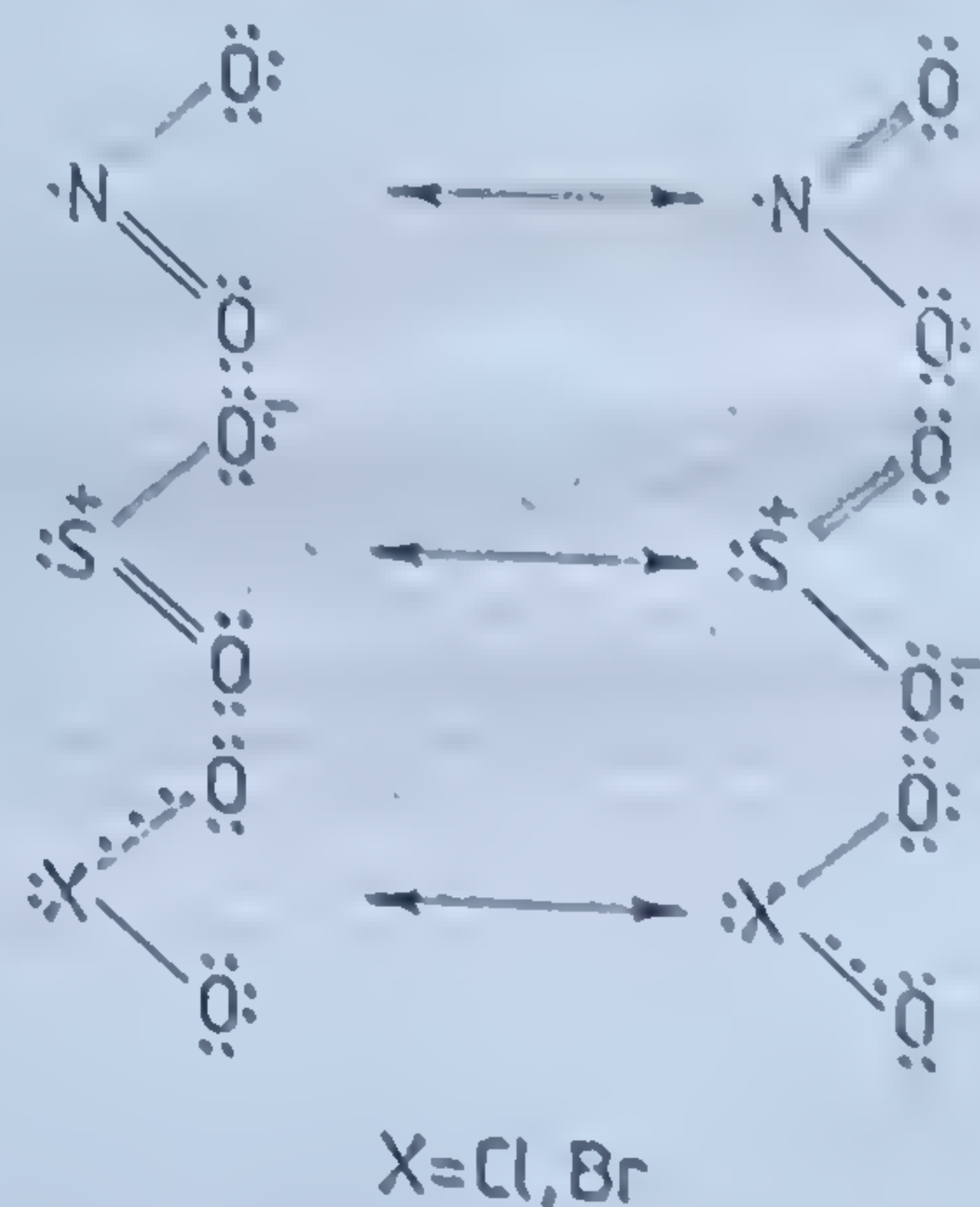
2,3,6,7-tetraclorodibenzo-1,4-d. Acest compus extrem de toxic este nu numai cel mai toxic din seria d., ci și una dintre cele mai toxice substanțe sintetizate de om ($DL_{50} = 115 \mu\text{g/kg}$ la iepure).



S-a constatat că șuteza nedorită a acestei substanțe survine nu numai în cursul sintezei erbicidului 2,4,5-T, ci și în alte sinteze ce au ca intermediari clorofenoli. Odată sintetizată ea este extrem de dificil de distrus. Această substanță, ce și-a câștigat o tristă celebritate prin toxicitatea, mutagenitatea și dificultatea distrugerii ei este cunoscută publicului larg sub denumirea de „dioxină”.

DIOXIZI, combinații chimice ale oxigenului cu elementele nemetale, de tipul RO_2 , sau cu elementele metale, de tipul MO_2 .

D. elementelor nemetale, EO_2 ; E = C, Si, Ge, N, P, S, Se, Te, Cl, Br. D. de carbon, azot, clor și brom se deosebesc esențial de omologii din grupă având structură angulară cu excepția d. de carbon, a cărei structură este liniară, triatomică și simetrică (v. Dioxid de carbon). Moleculele de NO_2 , SO_2 , ClO_2 și BrO_2 prezintă o structură angulară, simetrică, triatomică, plană, care acceptă rezonanță între structuri mezo-



X = Cl, Br

Fig. 1. Structura angulară a moleculelor de NO_2 , SO_2 , ClO_2 și BrO_2 .

între atomul central și cei doi atomi de oxigen, moleculele lor mai conțin și câte o legătură π , delocalizată în cazul SO_2 , ClO_2 și BrO_2 . Totodată, moleculele de NO_2 , ClO_2 și BrO_2 conțin și câte un electron necuplat pe atomul de azot, respectiv halogen, conferindu-le proprietăți paramagnetice, culoare vaporilor și capacitatea de a dimeriza (fig. 2). Aceste structuri

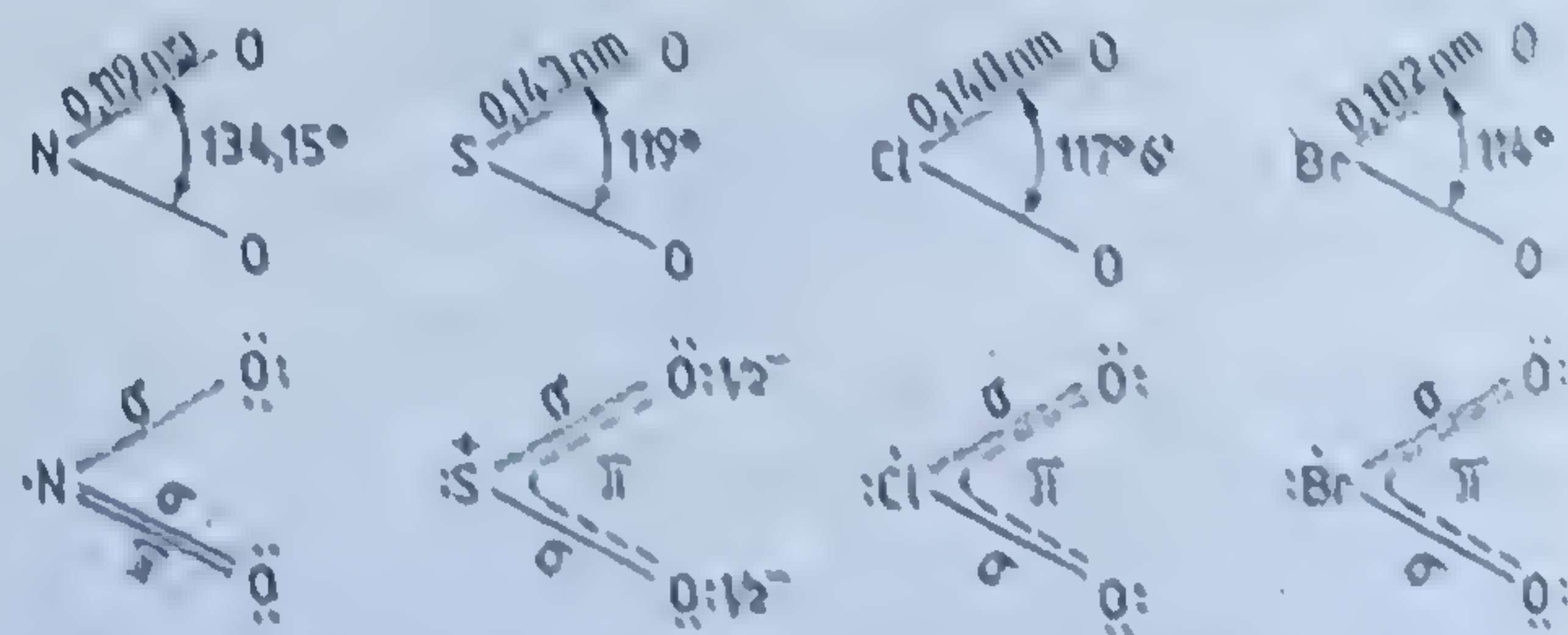


Fig. 2. Date structurale ale dioxizilor corespunzători elementelor nemetale.

au fost confirmate pe deplin de teoria OM. Dintre d. în stare solidă în condiții normale cel mai important este SiO_2 , care cristallizează în trei forme de bază: cuarțul, tridimitul și cristobalitul (v. *Quart*). GeO_2 cristallizează într-o modificare pătratică (tip rutil), care la 1033°C , trece într-una hexagonală (tip β -cuarț). Prin răcire, rezultă o formă sticlonoasă cu capacitate mare de reflexie. D. de fosfor, seleniu și telur sunt substanțe albe, cristallizate în rețele tetragonale cu excepția TeO_2 dimorf, care poate fi și ortorombic. Rețelele cristalelor tetragonale de SeO_2 sunt alcătuite din molecule cu structură catenară, și anume din lanțuri paralele înfășurate (fig. 3). D.



Fig. 3. Structura catenară a SeO_2 .

carbonului, azotului, sulfului, clorului și bromului sunt substanțe gazoase spre deosebire de omologii lor (SiO_2 , GeO_2 , $(\text{PO}_2)_n$, SeO_2 , TeO_2) substanțe solide cristaline. Termenii gazoși la temperatura ordinară sunt substanțe incolore (CO_2 , SO_2) sau colorate de la galben-verzui (ClO_2) la galben-brun (NO_2 , BrO_2), mai grele decât aerul, care nu ard și nu întrețin arderea. CO_2 are miros înepător, gust slab acid, iar celelalte miros înecăcios și toxic. Se lichefiază ușor, CO_2 la 0°C și 34,5 atm, chiar și la temperatura camerei (20°C și 56,6 atm), NO_2 la $21,1^\circ\text{C}$ și SO_2 la -10°C și 4 atm. De asemenea, aceștia se solidifică ușor. CO_2 și SO_2 prin destindere bruscă din stare gazoasă în cea lichidă, absorb o cantitate mare de energie, putând fi utilizați ca agenți frigorifici. Spre deosebire de marea stabilitate a CO_2 care disociază numai peste 1000°C , d. halogenilor sunt foarte nestabili, existând numai la temperaturi scăzute. Totodată, SO_2 este un excelent solvent neapos. Ușor solubili în apă (CO_2 88 vol. CO_2 /100 vol. H_2O și SO_2 39,37 vol. SO_2 /1 vol. H_2O la 20°C), d. de carbon și sulf se comportă ca anhidride acide:



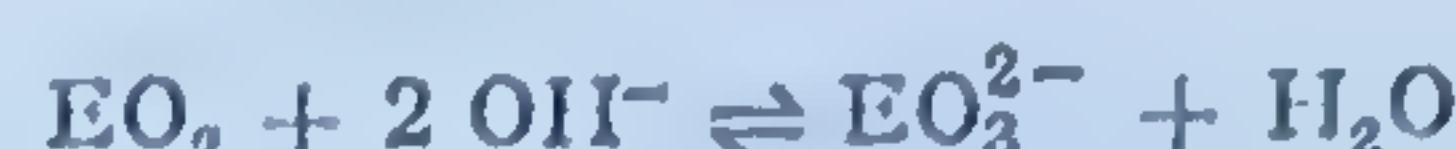
D. de azot și al halogenilor reacționează cu apa ca anhidride mixte:



Dacă SO_2 este un agent puternic reducător, ce poate funcționa în anumite condiții (temperaturi înalte, absența apei) și ca oxidant, NO_2 și d. halogenilor au proprietăți de oxidanți energici, ClO_2 fiind extrem de reactiv și capabil de a exploda violent. În absența umidității și la temperatura obișnuită, SO_2 se combină foarte lent cu oxigenul, reacția fiind accelerată la 450°C în prezență de catalizatori. NO_2 reacționează cu CO și H_2S la temperatura obișnuită, care îl reduce la NO , iar H_2SO_4 formează hidrogenosulfatul de nitrozil ($\text{NO})\text{H}_2\text{SO}_4$. Deosebit de importantă este reacția NO_2 cu halogenii spre a forma săruri de nitril de tipul NO_2X ; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ care conțin ionul NO_2^+ cu structură liniară. D. de germaniu, fosfor, seleniu și telur sunt substanțe albe, cristalline, GeO_2 forma sticlonoasă este relativ solubilă în apă, spre deosebire de GeO_2 cristalin și TeO_2 greu solubil în apă. Dintre ei numai SeO_2 reacționează cu apa ca anhidridă acidă, formând acidul selenos:



SiO_2 după modul în care reacționează cu carbonații și hidroxizii alcalini, se comportă ca anhidridă a acidului silicic. D. de germaniu și telur au caracter amfoter, putând reacționa în egală măsură cu bazele și acizii:



Prin încălzire în amestec cu reducători (C , Ca , Mg , Al , H_2), d. de siliciu, germaniu, seleniu și telur se reduce la starea elementară. SeO_2 se remarcă prin caracterul oxidant.

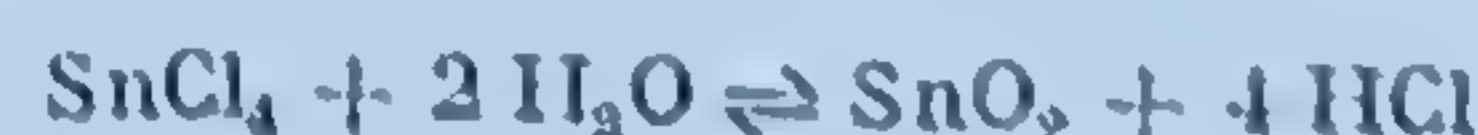
D. elementelor metalice. Dintre metalele din grupele principale, germaniul, staniul, plumbul, bismutul și poloniul, formează oxizi de tipul MO_2 . D. de Ge , Sn și Pb , substanțe solide, incolore primele două, colorat în brun-negru ultimul, cristallizează în rețele pătratice de tip rutil, cu legături covalenționale, izomorfe cu TiO_2 și MnO_2 , compusul cu Ge putând fi și hexagonal. Puțin solubili în apă, acești d. se dizolvă în acizi și hidroxizi alcalini datorită caracterului amfoter:



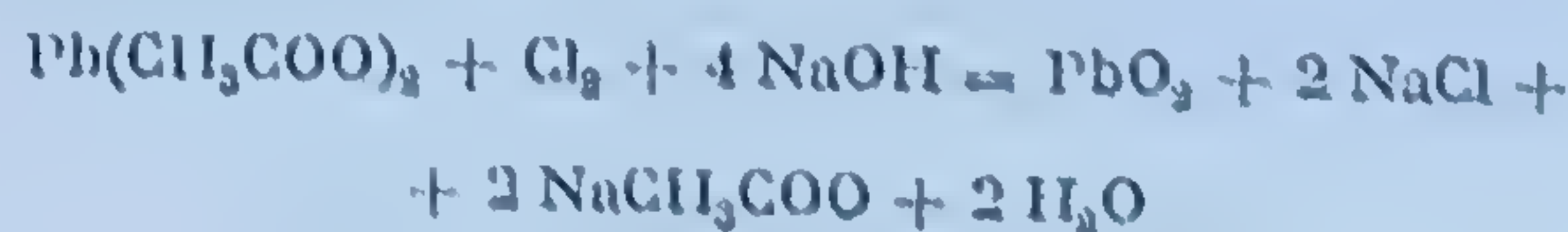
Prin topirea în proporții stoechiometrice a GeO_2 , SnO_2 și PbO_2 cu oxizi, carbonați sau hidroxizi ai unor metale, în special alcaline se obțin: *metagermanați* ($\text{M}_2^{\text{I}}\text{GeO}_3$), *stanați* ($\text{M}_2^{\text{I}}\text{SnO}_3$) sau ($\text{M}_2^{\text{II}}\text{SnO}_4$) cu structură spinelică și *plumbați* ($\text{M}^{\text{II}}\text{PbO}_3$ sau $\text{M}^{\text{II}}\text{PbO}_4$). SnO_2 și PbO_2 reacționează cu soluțiile de hidroxizi alcalini dând *hexahidroxostanați* și *hexahidroxoplumbați* de forma: $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{M}(\text{OH})_6]$, unde $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$. D. de Ge și Sn separă hidrați solubili în apă cu caracter amfoter:



BiO_2 se prezintă sub forma unui dimer (Bi_2O_4), pulbere galben-brună, stabilă în aer ce se descompune la 300°C . PoO_2 apare în două modifiții cristalline de culoare galbenă, una tetragonală, alta cubică centrată. D. acestor elemente se pot obține prin oxidarea metalelor respective cu acid azotic, sau prin hidroliza unor compuși în starea de oxidare (IV). De exemplu:



D. de plumb se obține prin oxidarea combinațiilor de plumb (II) în mediu alcalin cu clor, hipocloriți, clorură de var, peroxid de sodiu etc. De exemplu:



D. metalelor tranzitionale. Numeroase metale tranzitionale formează oxizi de tipul MO_2 , unde $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ce}, \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$,

Am, Cu. Următorii d.: TiO_2 , VO_2 , NbO_2 , CrO_2 , MoO_2 , WO_2 , MnO_2 , TaO_2 , ReO_2 , RuO_2 , RhO_2 , OsO_2 , IrO_2 și PdO_2 cristalizează în rețele tetragonale de tipul rutilului (fig. 4), iar

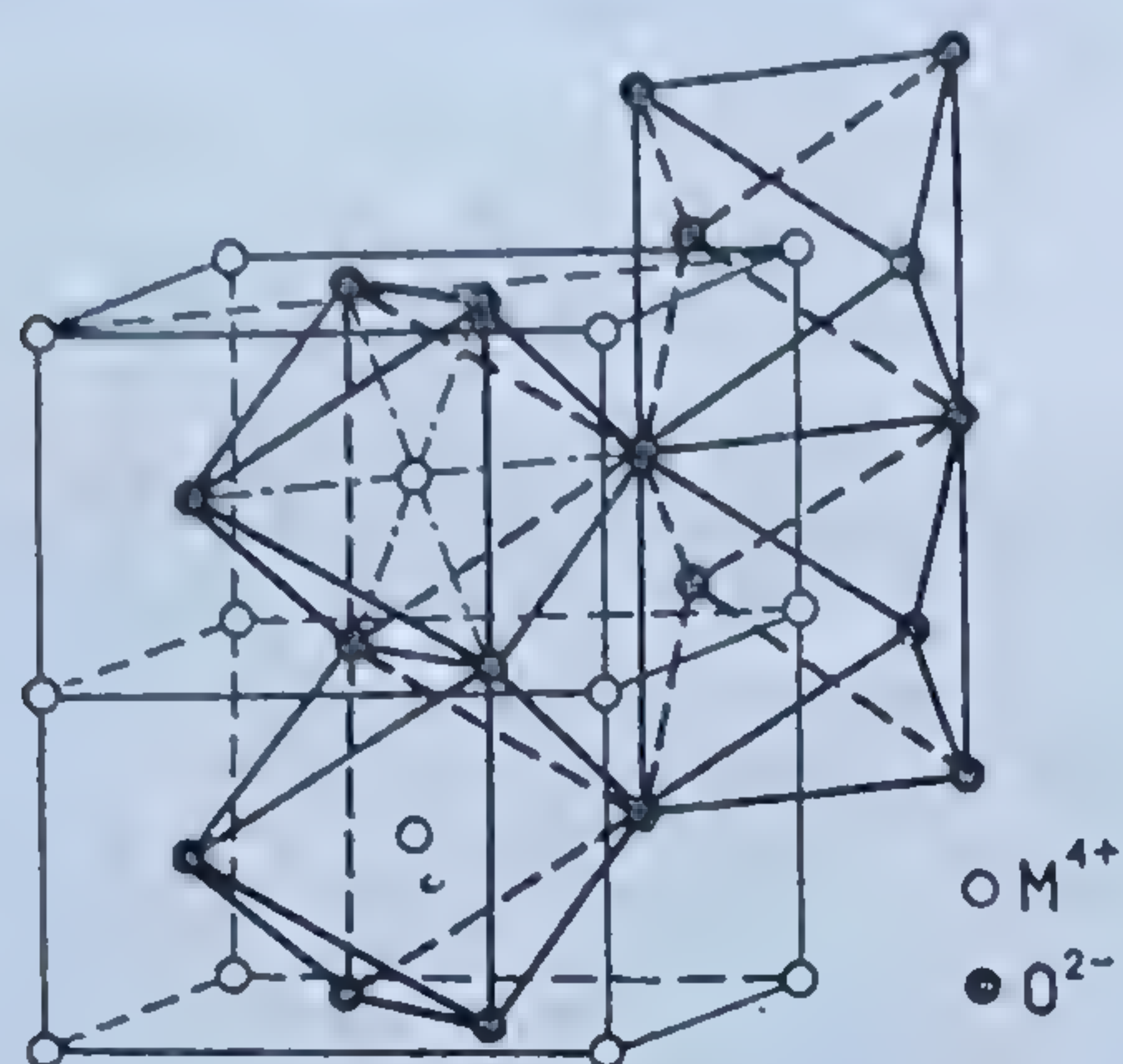


Fig. 4. Structura dioxidilor cu rețele de tip rutil.

ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , PrO_2 , ThO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2 , AmO_2 și CmO_2 în rețele cubice de tipul fluorinei (fig. 5). D. metalelor

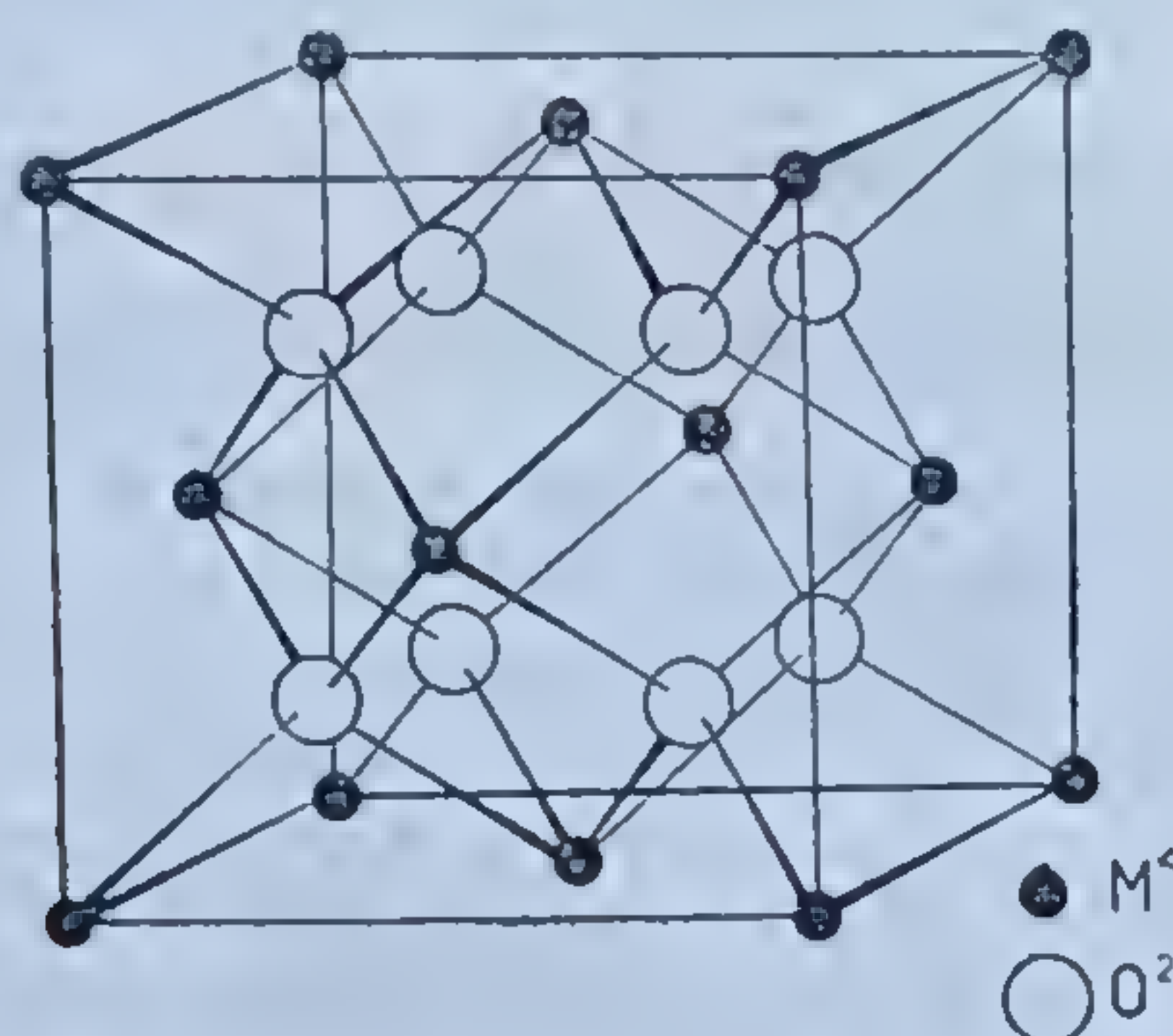


Fig. 5. Structura dioxidilor cu rețele de tip fluorină.

tranziționale sînt substanțe variat colorate de la alb-incolor (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2) la roșu-brun (PdO_2 , OsO_2), brun (WO_2 , TaO_2), albastru-închis (VO_2 , RuO_2) pînă la negru-brun (MnO_2 , TeO_2 , ReO_2) sau negru (NbO_2 , CrO_2 , IrO_2 , RhO_2 , PtO_2). D. elementelor din grupele IV B – VI B aparțin substanțelor greu fuzibile, constituind excelente materiale refractare: TiO_2 (1640°C), ZrO_2 (2700°C), HfO_2 (2790°C), VO_2 (1970°C), WO_2 (1600°C). D. de molibden și wolfram sublimază în vid la 1100°C, iar TeO_2 distilă la 900...1100°C în opoziție cu ReO_2 nevolatil. D. de crom are proprietăți feromagnetice, MoO_2 , MnO_2 și ReO_2 paramagnetice, iar ZrO_2 și HfO_2 diamagnetice. Majoritatea d. sînt substanțe greu solubile în apă și acizi. D. de zirconiu și hafniu au caracter bazic, iar VO_2 , MoO_2 , WO_2 , MnO_2 , PdO_2 și PtO_2 manifestă caracter amfoter. De exemplu:

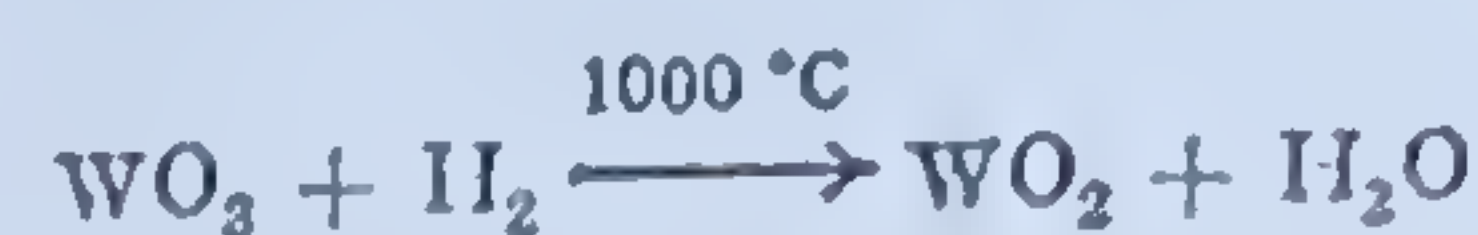


Topiți cu hidroxizi alcalini, d. de crom, mangan și reniu se transformă în cromați (M_2CrO_4), manganți (M_2MnO_3), respectiv reniți (M_2ReO_3). De exemplu:



D. de paladiu și platină formează hidrați: $\text{PdO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{PdO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{PtO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Sinteza unor oxizi din această grupă se realizează prin reducere la cald a oxizilor superiori

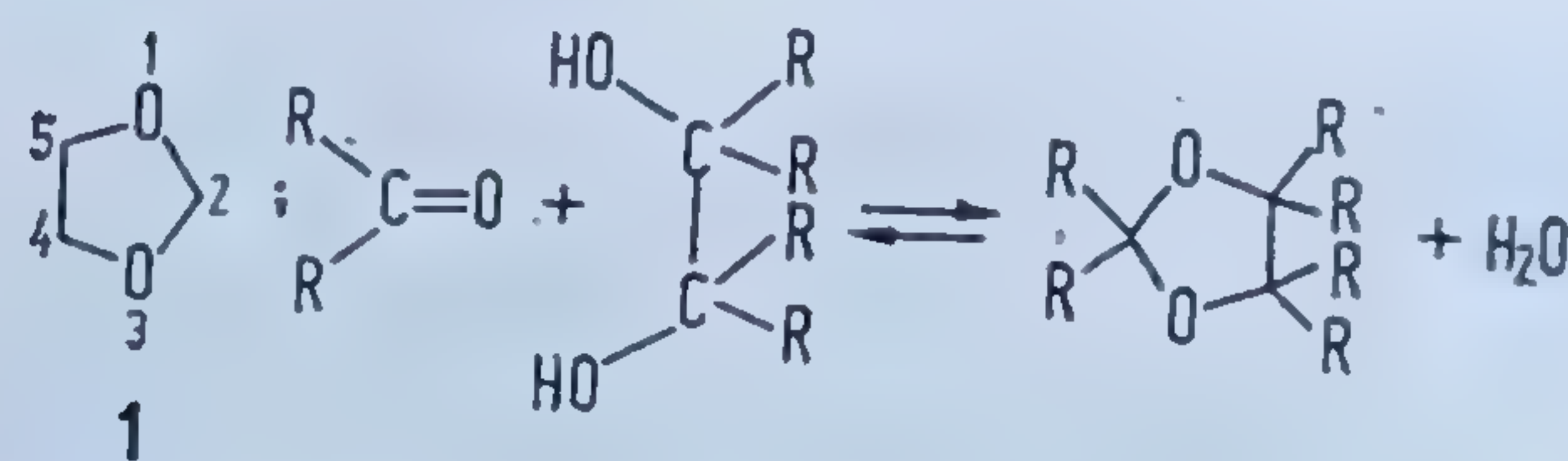
sau prin hidroliza unor compuși prin fierbere cu apă. De exemplu:



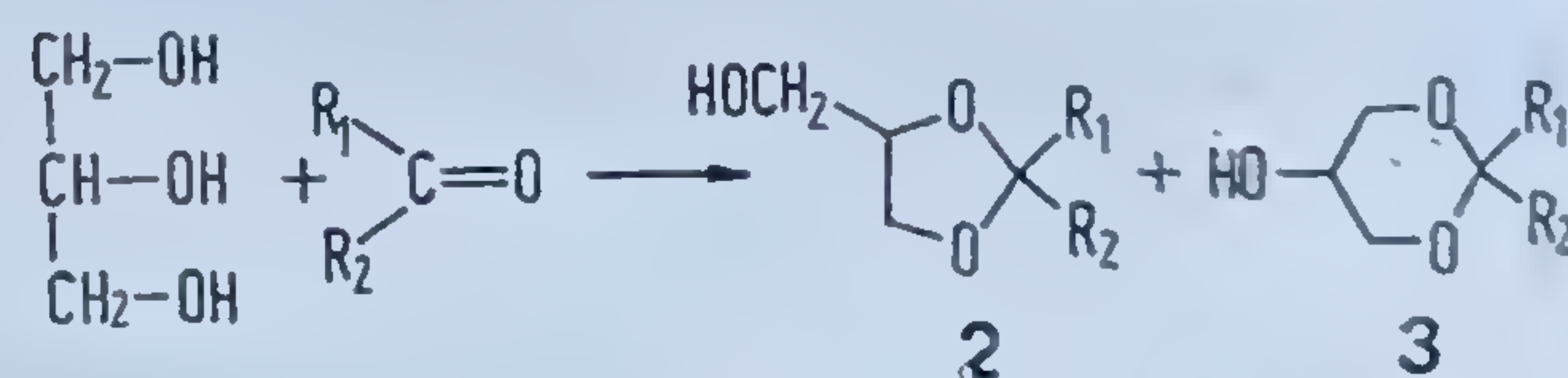
Sin. Btozizi

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Marcu, Gh., Brezeanu, Maria, ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

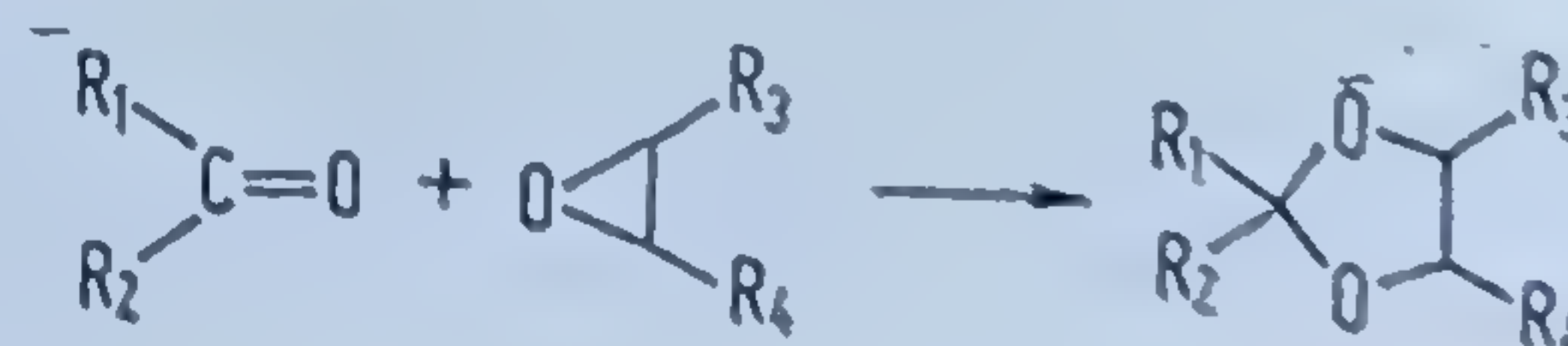
DIOXOLANI, heterociclii cu inel saturat de cinci atomi dintre care trei de carbon și doi de oxigen. Importanță practică au doar 1,3-d. Cel mai simplu reprezentant este acetalul aldehidei formice cu etilenglicolul 1, obținut pentru prima oară de Trielat și Cambier în 1894. Principala metodă de obținere a 1,3-d. constă în acetalizarea aldehydelor și cetonelor cu 1,2-dioli:



unde grupele R pot fi atomi de hidrogen sau cei mai feluriti radicali. Reacția se efectuează prin încălzirea componentei carbonilice cu glicolul în prezența unui acid (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , acid *p*-toluensulfonic, FeCl_3). Deoarece reacția este de echilibru, pentru obținerea unor randamente bune se îndepărtează apa prin distilare azeotropă cu solventul (benzen, toluen) sau prin alte metode (introducere de carbid, pentaoxid de fosfor). În reacția glicerinei cu aldehidele și cetonale se pot obține pe lângă 1,3-d. (2) și 1,3-dioxani (3):

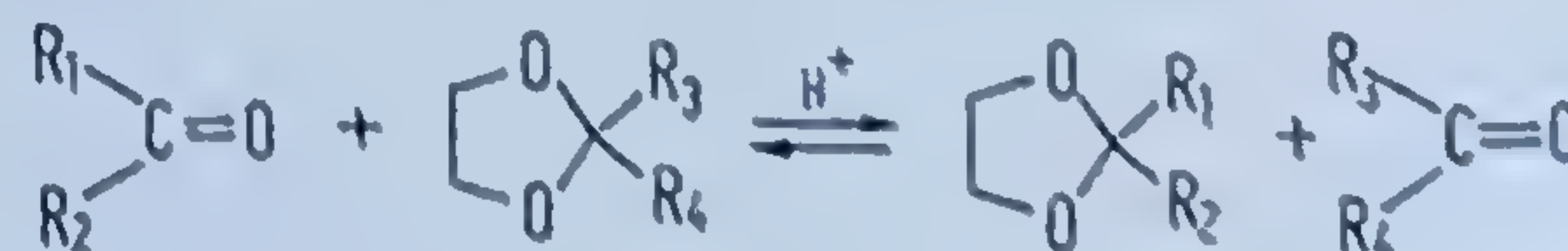


Astfel, în reacția glicerinei cu formaldehida, acetaldehida și bezaldehida se obțin amestecuri de 2 și 3, în timp ce cu acetona se formează doar 1,3-d. 2 ($\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$). O variantă a acestei metode folosește în locul glicolilor derivați ai etilenoxidului:



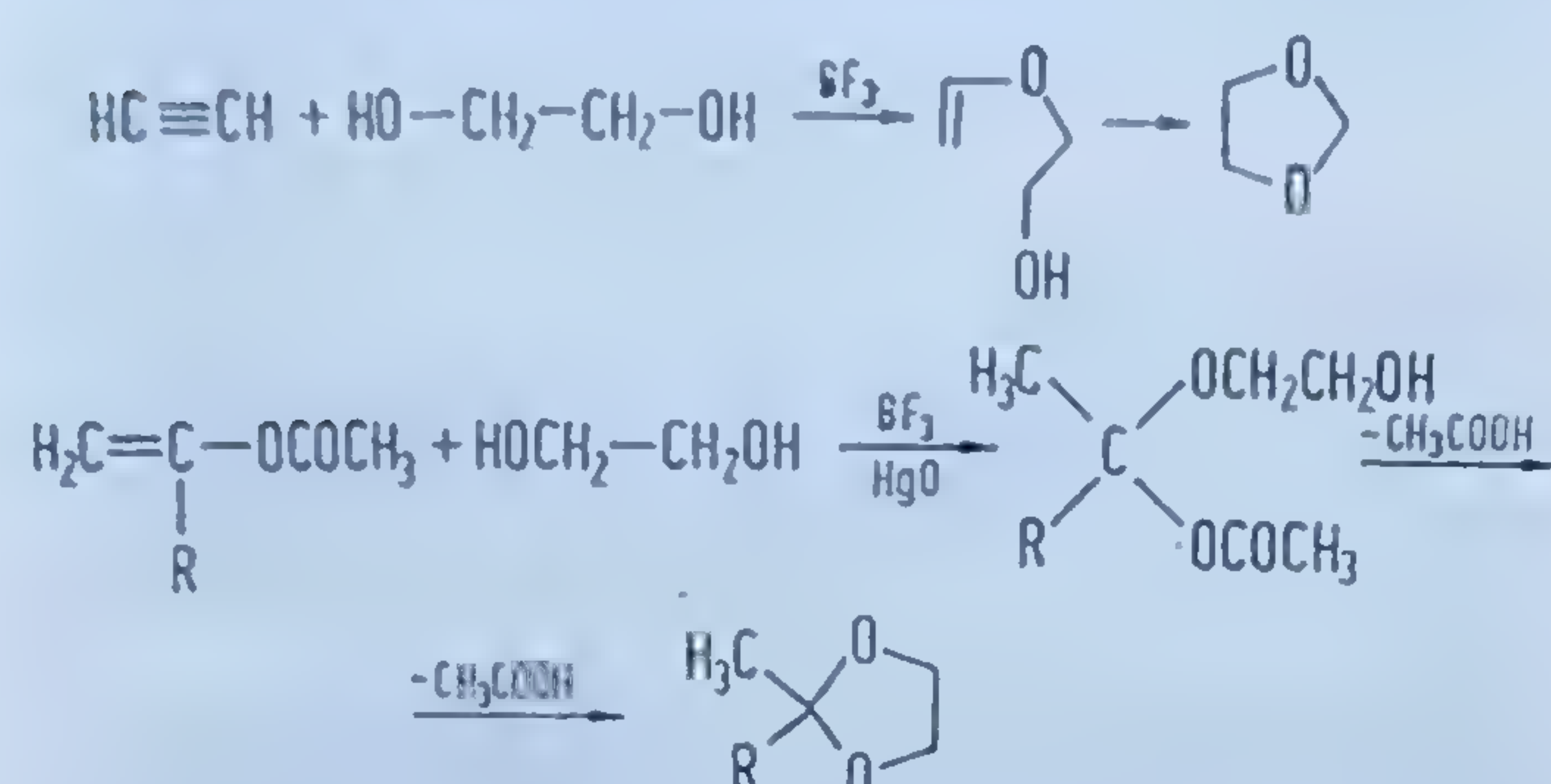
Reacția are loc în prezența acizilor Lewis (SnCl_4 , AlCl_3 , FeCl_3 , SbCl_5).

1,3-D. se pot obține și prin transacetalizare în mediu acid:

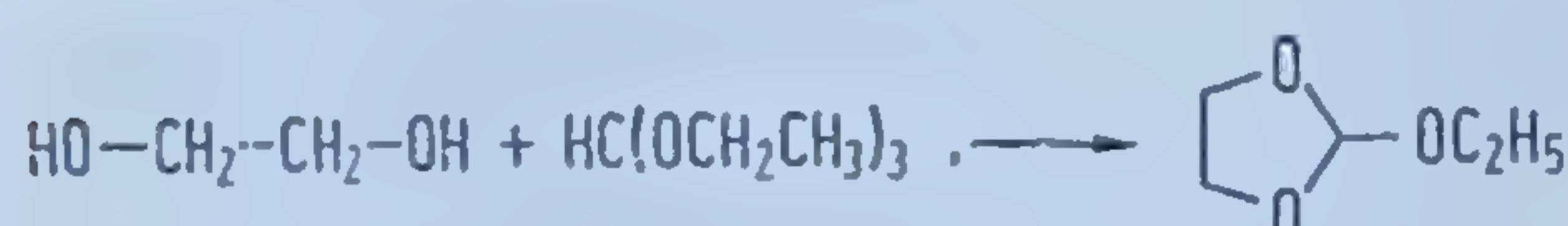


În acest caz echilibrul este deplasat prin scoaterea (distilarea) din sistem a cetonelii celei mai volatile.

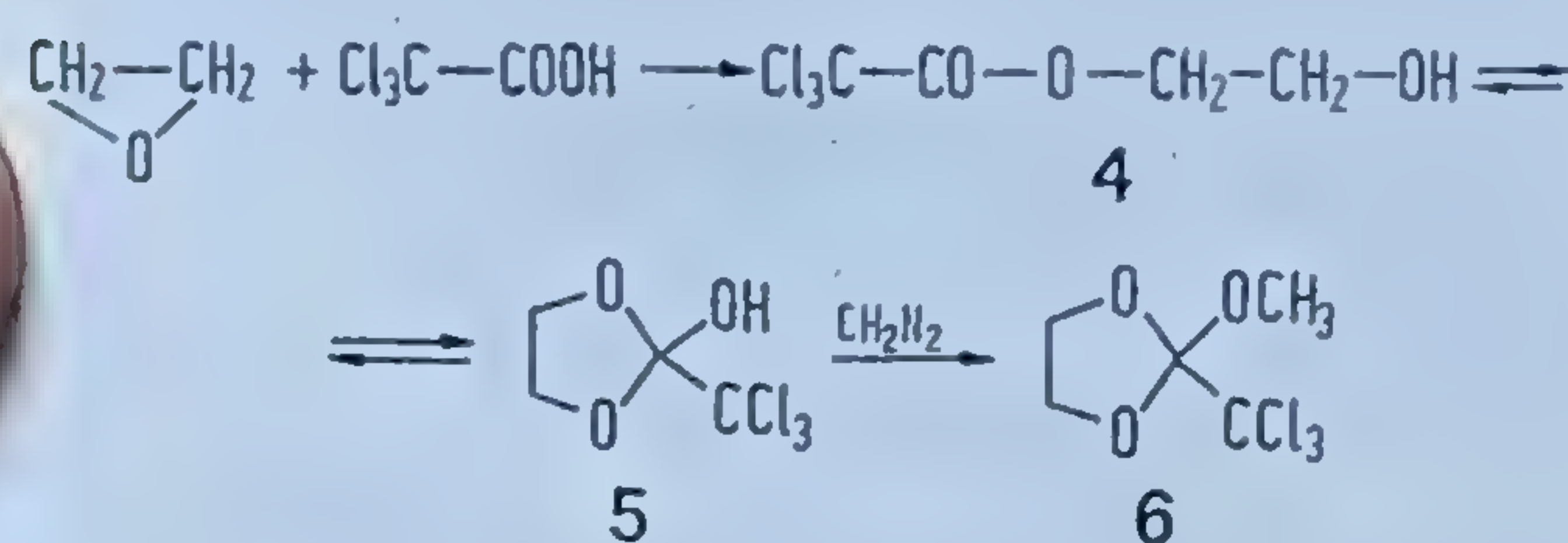
Alte metode de obținere a 1,3-d. pornesc de la acetilene sau derivați ai acetatului de vinil:



1,3-D. substituiți cu oxigen în poziția 2 (care sînt ortoestere ciclici) pot fi obținuți prin tratarea glicolilor cu ortoformiat de etil:



Compuși cu structură asemănătoare se formează la tratarea acizilor di- sau tri-cloroacetic cu etilenoxid:

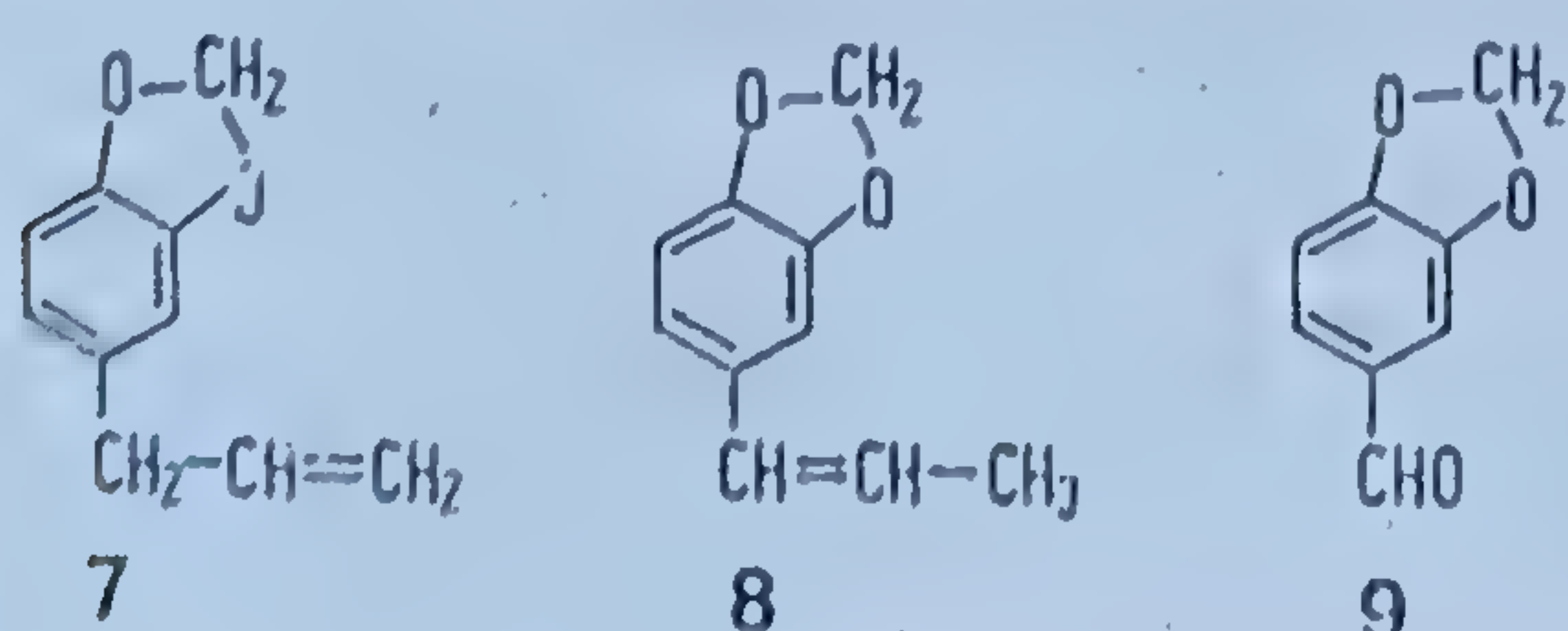


La tratarea amestecului de reacție cu diazometan se captează tautomerul ciclic 5 al esterului triclوروacetic 4 cu formarea 1,3-d., 6. Compuși ce conțin ciclul dioxolanic condensat cu un inel benzenic se obțin prin tratarea pirocatechinei sau derivaților săi cu iodură de metilen sau metilensulfat:



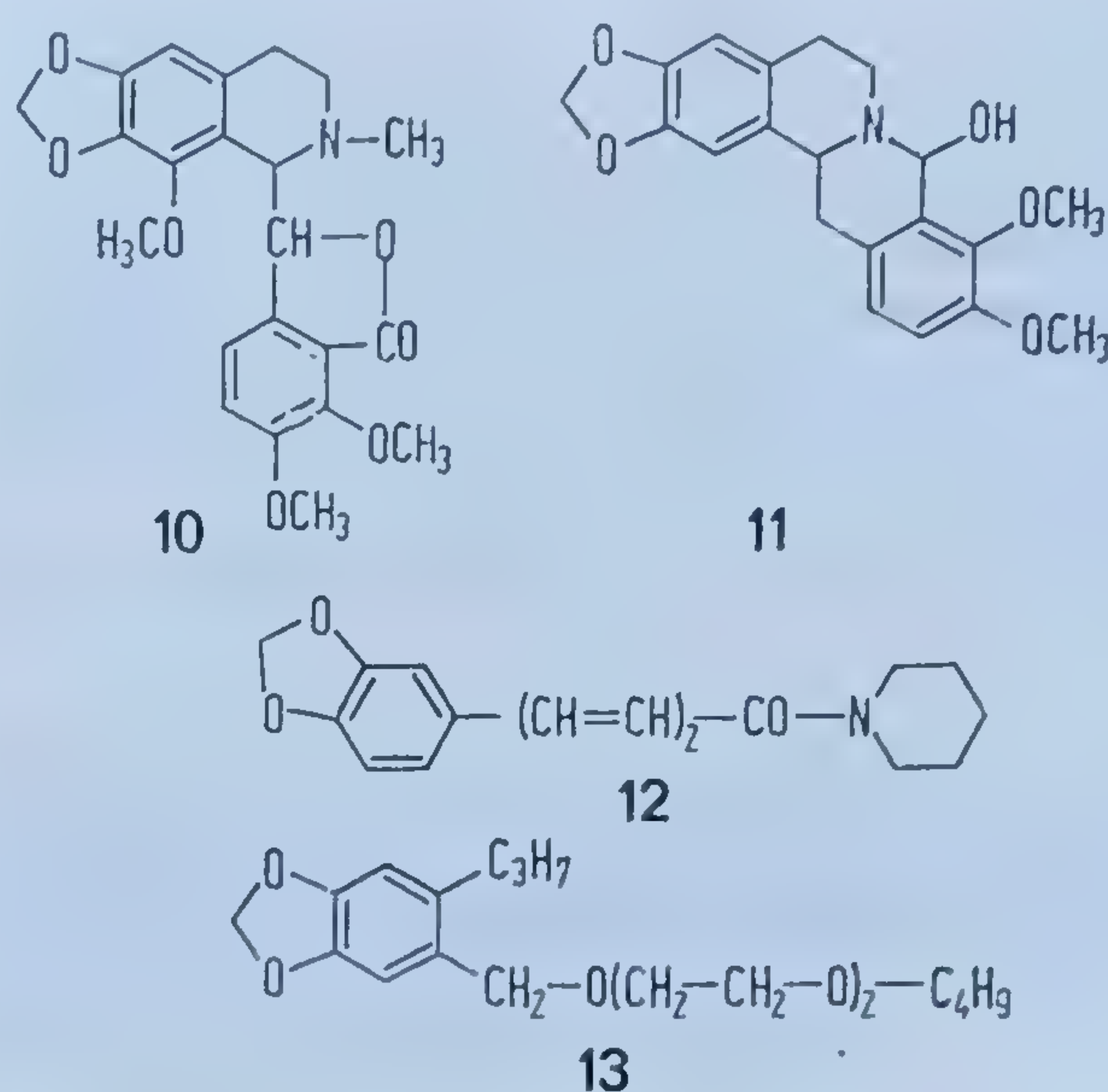
1,3-D. se hidrolizează ușor în mediu acid, sînt în schimb stabili la baze. Se utilizează mult pentru protejarea 1,2-diolilor sau a grupării carbonil în reacții în care aceste grupe nu rezistă acțiunii reactanților. Formarea de 1,3-d. este o reacție mult folosită în chimia zaharidelor.

Reprezentanți. 1,3-Dioxolanul este un lichid cu p.f. 75...77°C ce se obține din formaldehidă și etilenglicol sau etilenoxid. În natură se găsesc compuși cu inel 1,3-d. condensat cu un inel benzenic. Astfel, safrolul 7 și izosafrolul 8, compuși apreciați în parfumerie, sînt componente ale unor uleiuri eterice.



Prin oxidarea izosafrolului se obține piperonalul 9, utilizat de asemenea (sub denumirea de heliotropină) ca substanță odorantă.

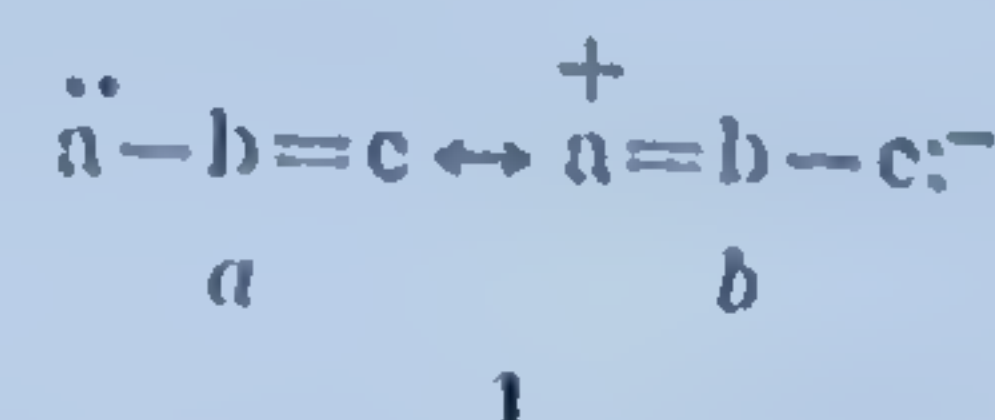
O serie de alcaloizi ca narcotina 10 (din opiu), berberina 11 (din *Berberis vulgaris*) și piperina 12 (din piper) conțin inel 1,3-d.



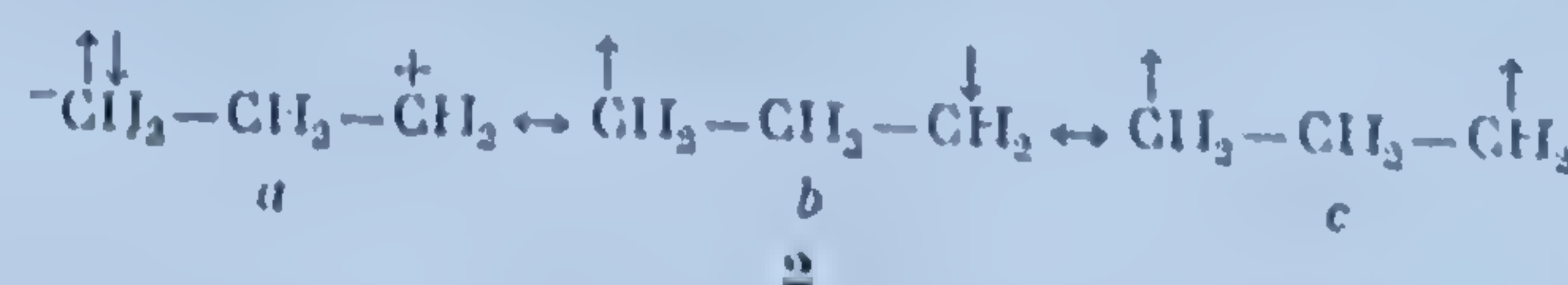
Piperonilbutoxide, 13, se obține la nivel industrial pornind de la safrol sau izosafrol și este un bun sinergetic pentru piretroizi, fiind în același timp practic lipsit de toxicitate pentru mamifere.

DIPOLI 1,3, compuși neutri din punct de vedere electric, avînd sarcinile despărțite formal în pozițiile marginale ale unei catene de trei atomi, cum ar fi o catenă de atomi de carbon (de exemplu, în trimetilenă, $^-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$) sau o catenă conținînd și heteroatomi (de exemplu, nitril-oxidii, RCN^+-O^-) sau numai heteroatomi (ca în molecula de ozon). Deși unii dintre compuși din această clasă erau cunoscuți de multă vreme (de exemplu, diazoalcanii, azidele organice etc.), dezvoltarea chimiei d. 1,3 a avut loc după 1960 prin lucrările lui Huisgen.

STRUCTURĂ ȘI REACTIVITATE
Structura d. 1,3, cu foarte puține excepții, reprezintă numai una din distribuțiile posibile ale electronilor într-o structură mezomă conjugată, ca în cazul general:

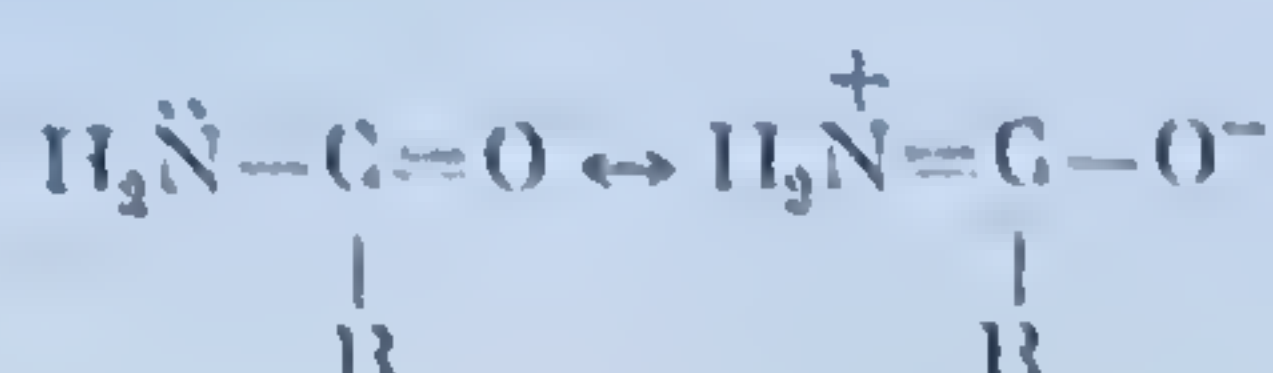


sau numai una din stările de spin posibile, ca în cazul trimetilenii neconjugate:



Nu toți compușii mezomeri cu structură de tip 1 sînt considerați d. 1,3. Un exemplu îl constituie amidele, în care

una dintre structurile mezoimere posibile corespunde unui d. 1,3:

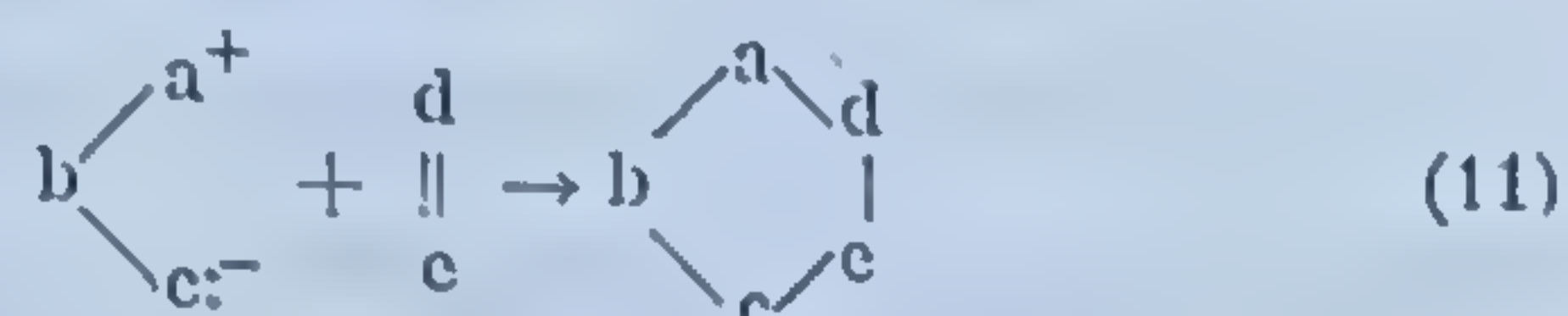


Contribuția structurii dipolare rezultă clar din modificarea proprietăților grupului carbonil, respectiv a grupului amino. Cu toate acestea amidele nu sunt considerate drept d. 1,3. Pentru ca un compus mezoimer să fie încadrat în clasa d. 1,3 este necesar să se îndeplinească următoarele condiții:

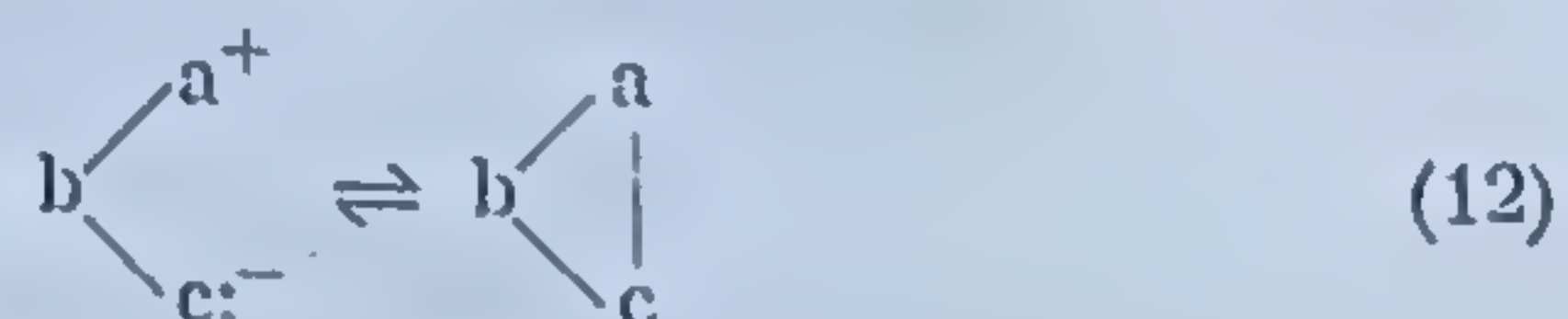
a) Unul din atomii marginali ai sistemului, de exemplu atomul a în formularea generală, trebuie să prezinte un deficit de electroni (sau o covalență mai mică decât cea redată prin structuri clasice) în cel puțin una din structurile limită care se pot formula. Atomul de azot din amide, care are un octet în ambele structuri limită, nu poate fi un d. 1,3;

b) D. 1,3 le sunt caracteristice următoarele trei reacții:

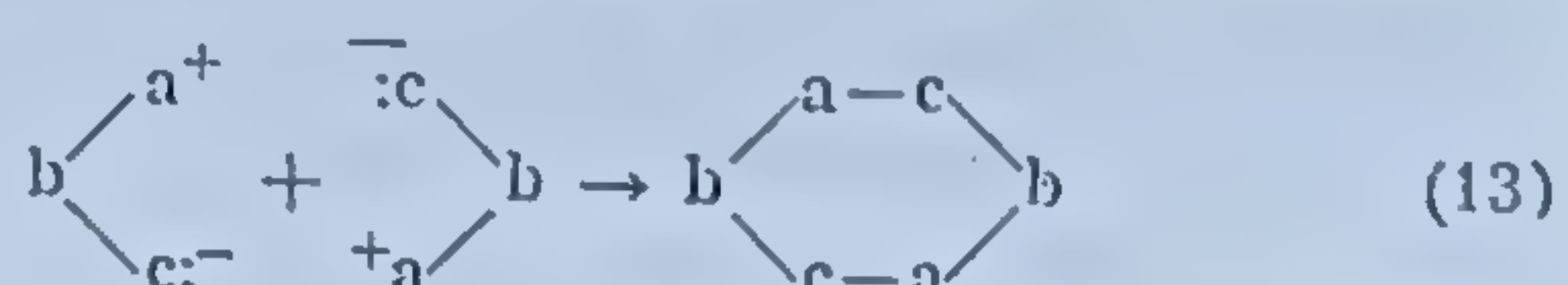
— Reacția de cicloadiție 1,3-dipolară la o legătură multiplă ($d=e$):



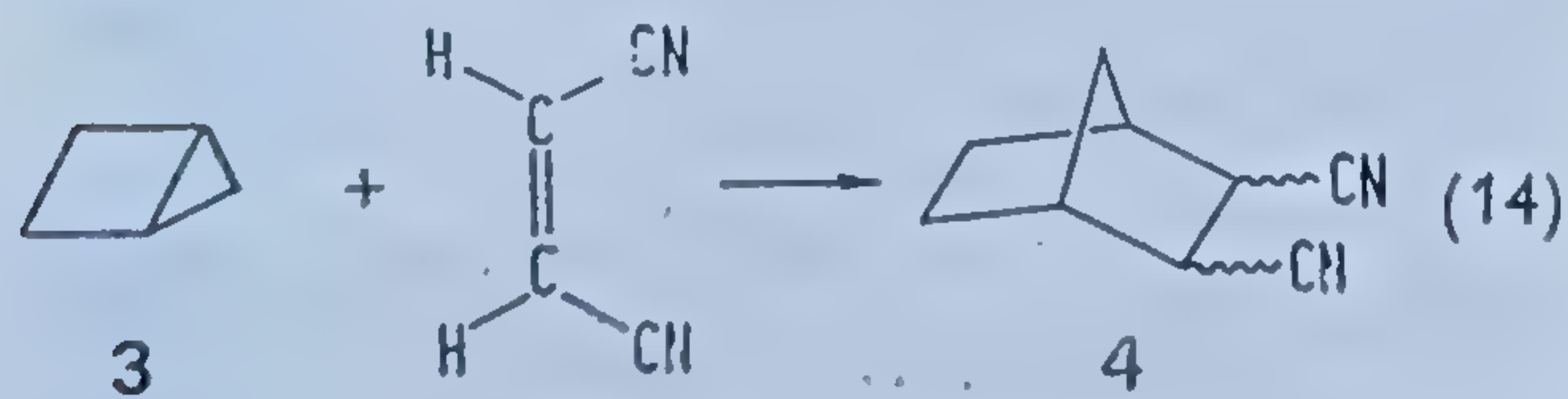
— Reacția de ciclizare la un sistem ciclic de trei atomi:



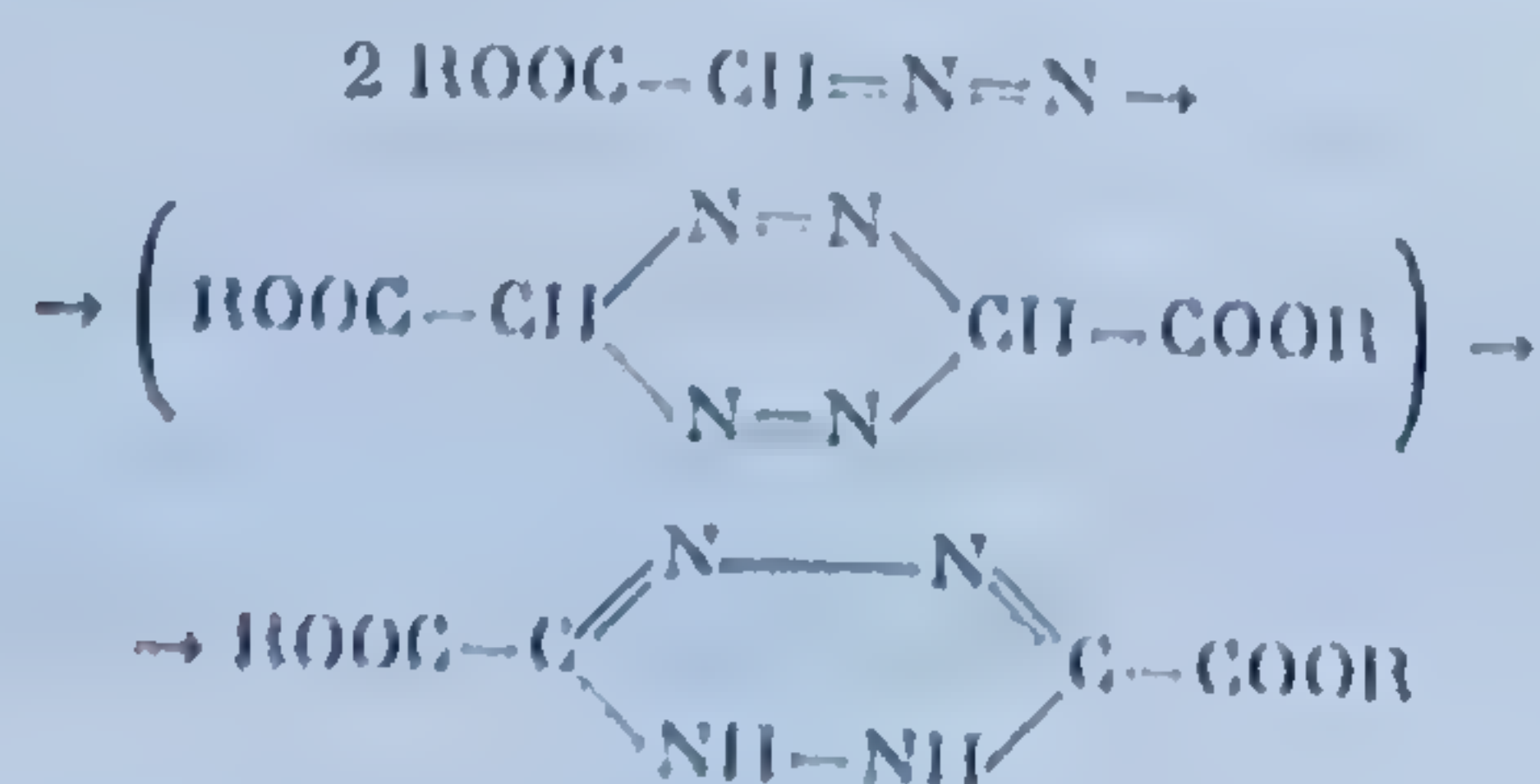
— Reacția de ciclodimerizare la un sistem ciclic de șase atomi:



Reacția (1) este cea mai caracteristică pentru d. 1,3 și observarea ei este suficientă pentru a încadra un compus mezoimer, care îndeplinește condiția (a), în clasa d. 1,3. Observarea celorlalte două reacții, chiar dacă reacția (1) este necunoscută, poate indica și eventuala intervenție a acesteia în reacțiile posibile ale d. Astfel, ținând seama de reversibilitatea reacției de ciclizare (12), s-au descoperit cicloadițiile 2+3 ale derivaților de ciclopropan:

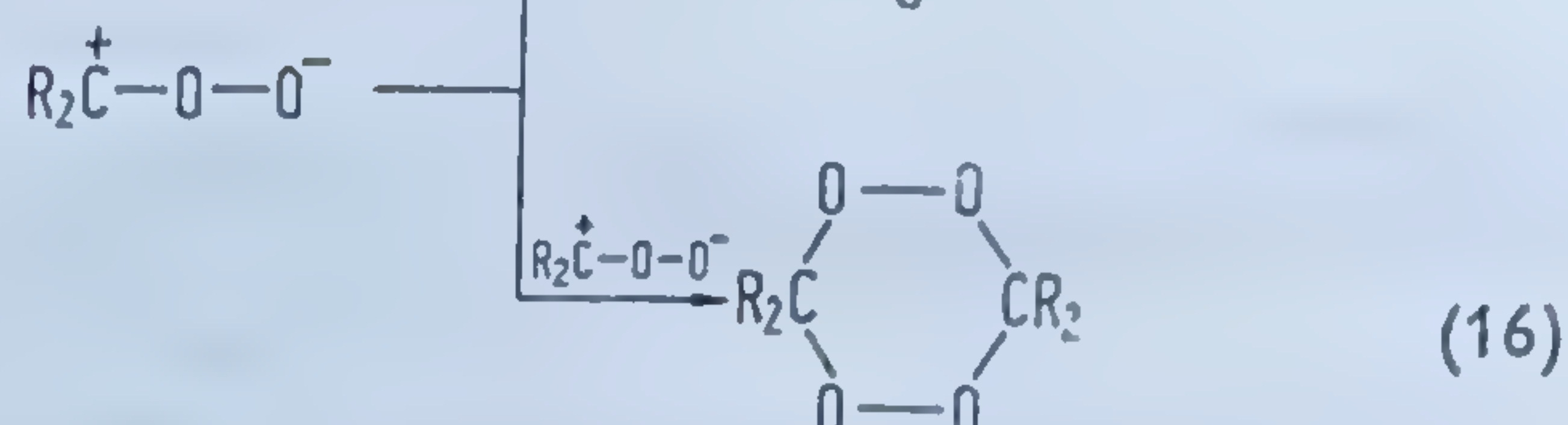
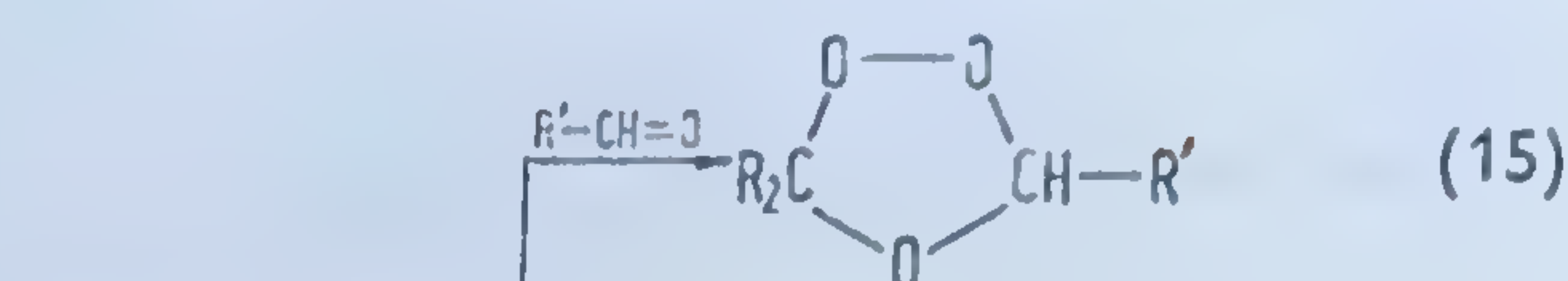


Esterul diazoacetic, un d. 1,3 tipic (v. tabelul 1), se poate dimeriza după reacția (13):

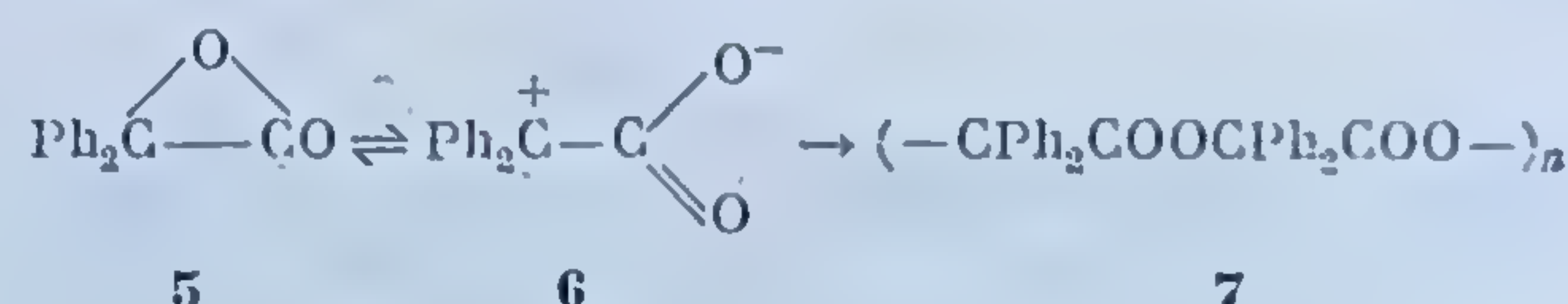


Iar carboniloxizii, intermediari în formarea ozonidelor, funcție de natura derivatului carbonilic prezent (aldehidă sau cetonă) dau fie cicloadiție 1,3-dipolară (cu aldehidele,

mai reactive), fie ciclodimerizare:



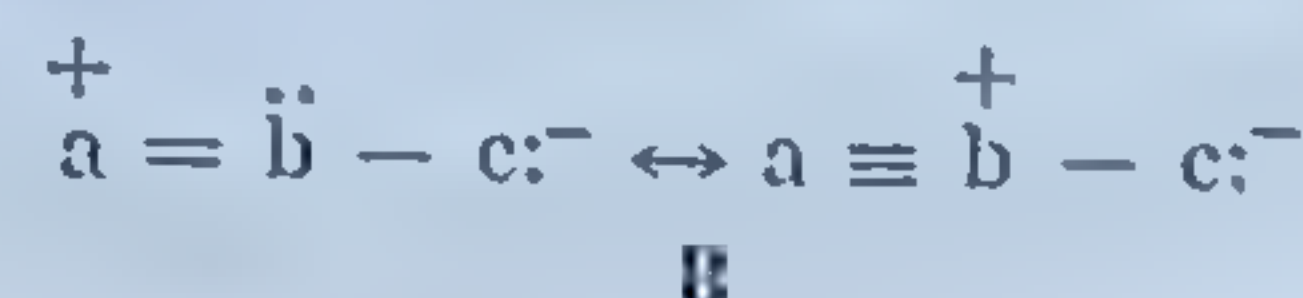
Reacția (16) este însoțită de formare de polimeri $(-\text{CR}_2\text{OOCR}_2-\text{O}-\text{O}-)_n$. Pentru unli d. 1,3 polimerizarea este singura reacție observabilă (de asemenea caracteristică). Astfel, oxizii de cetene 5, în echilibru cu d. 6, chiar la -78°C formează polimeri 7, cu grad de polimerizare cca 40 (Bartlett):



CLASIFICAREA D. 1,3

După Huisgen (1961), d. 1,3 se împart în patru clase, în funcție de tipul legăturilor din d. și după modul de stabilizare a atomului deficitar în electroni. Primele două clase cuprind d. având o dublă legătură în sistem:

a) D. cu dublă legătură și stabilizare prin octet a atomului deficitar în electroni. Cazul general este reprezentat prin structura 8:



Ținând seama de tipul legăturilor din d. și că atomul central trebuie să posede o pereche de electroni neparticipanți, b în 8 nu poate fi decât un atom de azot. Din considerente similare, a poate fi carbon sau azot, în timp ce atomul c din sistem poate fi carbon, azot sau oxigen (desigur, și corespondentul acestora din perioadele superioare ale sistemului periodic). În tabelul 1 sunt arătați principalii d. din această clasă.

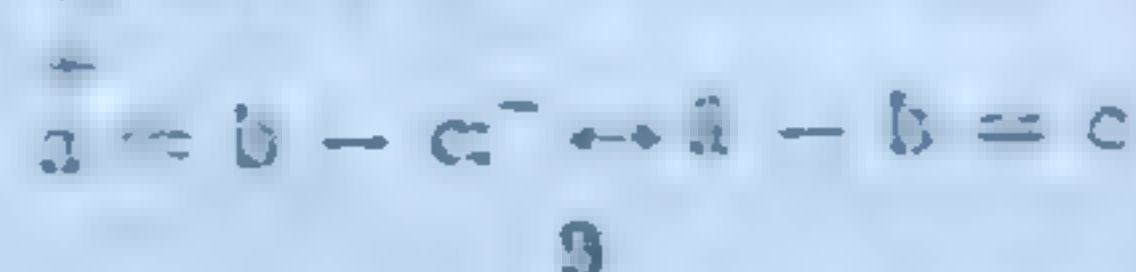
Tabelul 1

Dipoli 1,3 cu dublă legătură și stabilizare prin octet (8)

Denumirea dipolului	Structură
Nitril-illide	$\text{R}-\text{C}^+=\text{N}^--\text{CR}_2 \leftrightarrow \text{R}-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{CR}_2$
Nitril-imino	$\text{R}-\text{C}^+=\text{N}^--\ddot{\text{N}}\text{R} \leftrightarrow \text{R}-\text{C}\equiv\text{N}^+-\ddot{\text{N}}\text{R}$
Nitril-oxizil	$\text{R}-\text{C}^+=\text{N}^--\text{O}^- \leftrightarrow \text{R}-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-$
Diazoalecanil	$:\text{N}^+=\text{N}^--\text{CR}_2 \leftrightarrow :\text{N}\equiv\text{N}^+-\text{CR}_2$
Azide	$:\text{N}^+=\text{N}^--\ddot{\text{N}}\text{R} \leftrightarrow :\text{N}\equiv\text{N}^+-\ddot{\text{N}}\text{R}$
Monoxid de azot	$:\text{N}^+=\text{N}^--\text{O}^- \leftrightarrow :\text{N}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-$

Dintre d. din această clasă, unii sînt molecule relativ stabile (v. Deschideri și alifurii), alții, de exemplu, nitri-derivați, sînt instabili și trebuie generați in situ în prezența reactanților potriviți.

b) D. cu dublă legătură și fără stabilizare prin oetel:



Sistemul 9 nu este echivalent sistemului 1 decât în cazul în care atomul a din sistem are un deficit de electroni în ambele structuri limită. Reprezentative în această clasă sînt vinil-carbenele și compuși înrudiți cu acestea (v. tabelul 2).

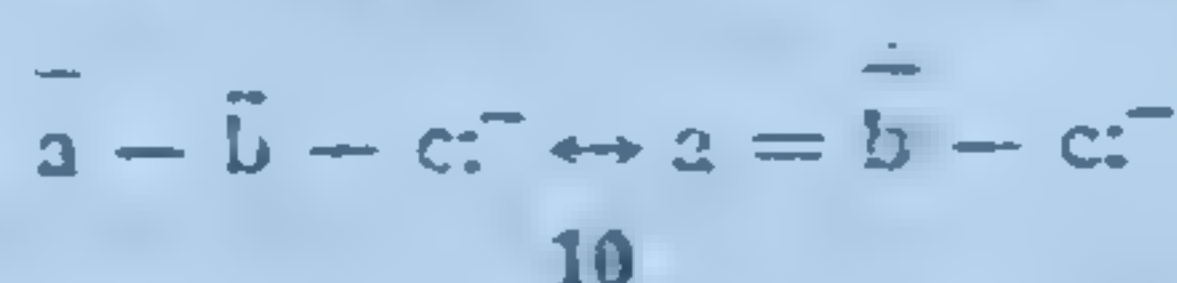
Tabelul 2

Dipoli 1,3 cu dublă legătură și fără stabilizare prin oetel

Denumirea dipolului	Structură
Vinil-carbenele	$R-\overset{+}{C}=CR'-\overset{-}{C}R_2 \leftrightarrow R-\overset{+}{C}-CR'=CR_2$
Ceto-carbenele	$R-\overset{+}{C}=CR'-O^- \leftrightarrow R-\overset{+}{C}-CR'=O$
Vinil-imine	$:N=CR'-\overset{-}{C}R_2 \leftrightarrow :N-CR'=CR_2$

Următoarele două clase sînt d. fără duble legături în sistem.

c) D. fără dublă legătură și cu stabilizare prin oetel:



Atomul central din 10 poate fi atât azot, cât și oxigen. Atomii de la capătul sistemului pot fi atomi de carbon, azot sau oxigen (tabelul 3).

Tabelul 3

Dipoli 1,3 fără dublă legătură și cu stabilizare prin oetel

Denumirea dipolului	Structură
Azometin-ilide	$R_2\overset{+}{C}-\overset{-}{N}R'-\overset{-}{C}R_2 \leftrightarrow R_2C=\overset{+}{N}R'-\overset{-}{C}R_2$
Azometin-imine	$R_2\overset{+}{C}-\overset{-}{N}R'-\overset{-}{N}R \leftrightarrow R_2C=\overset{+}{N}R'-\overset{-}{N}R$
Azometin-oxizi (Nitroni)	$R_2\overset{+}{C}-\overset{-}{N}R'-O^- \leftrightarrow R_2C=\overset{+}{N}R'-O^-$
Carboniloxizi	$R_2\overset{+}{C}-O-O^- \leftrightarrow R_2C=\overset{+}{O}-O^-$
Ozon	$\overset{+}{O}-O-O^- \leftrightarrow O=\overset{+}{O}-O^-$

În această clasă pot fi incluși și unii compuși pentru care natura de d. 1,3 nu a putut fi dovedită prin reacțiile (1) - (3).

Așa sînt nitro-derivații: $^-O-NR-O^+ \leftrightarrow ^-O-\overset{+}{N}R=O$,

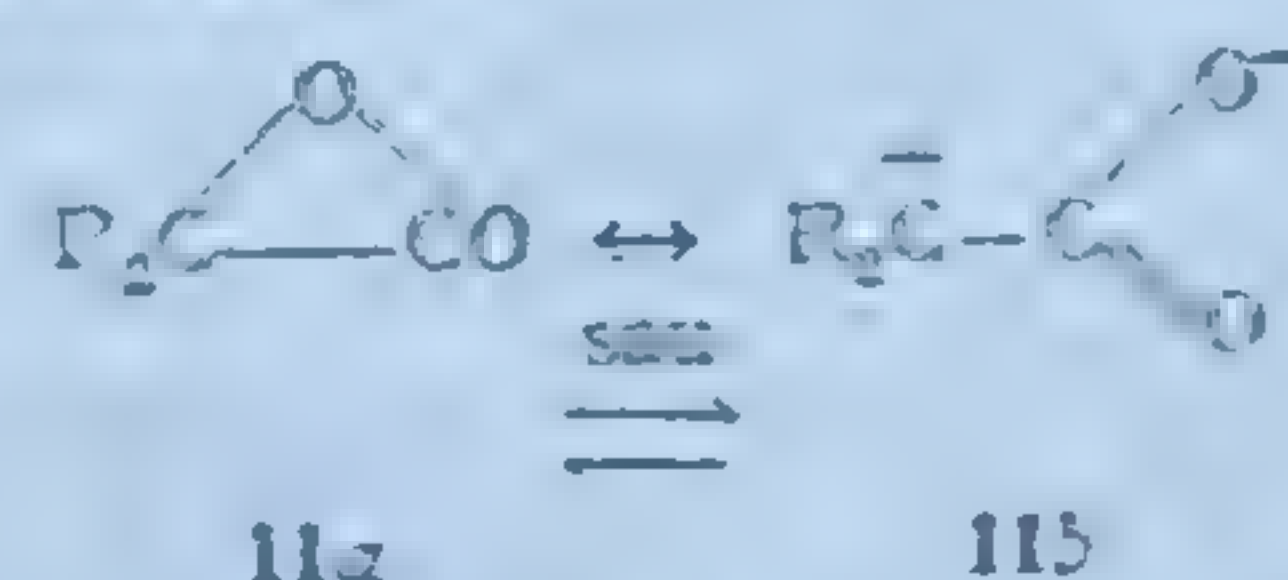
azoxi-derivații, $RN-\overset{+}{N}R'-O^- \leftrightarrow RN=\overset{+}{N}R'-O^-$ etc.

d) D. fără dublă legătură și fără stabilizare prin oetel. Reprezentantul tipic este trimetilena 2. Din aceeași clasă fac parte și unii d. conținând în catenă heteroatomii, de exemplu, $RCH-NR'-\overset{-}{C}HR''$ etc.

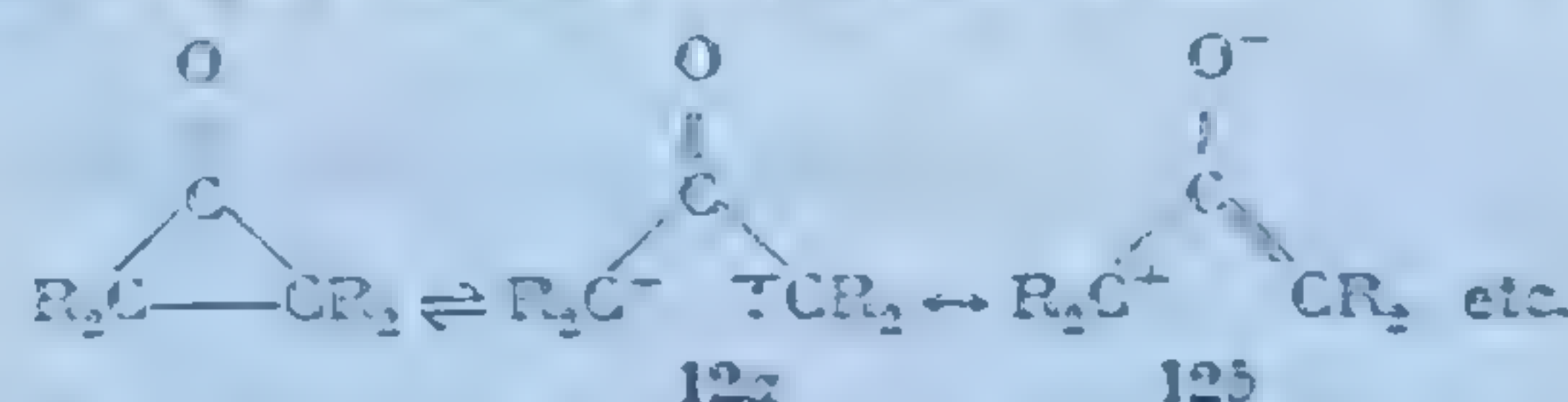
DEFINIȚIA D. 1,3

Printre unii d. 1,3 sînt molecule stabile (amoniaci, azide, ozonul etc.) și prepararea acestora nu va fi menționată. Se vor da numai metodele generale (aplicabile atât la d. 1,3 stabili, cât și instabili), cu aplicații în sinteză.

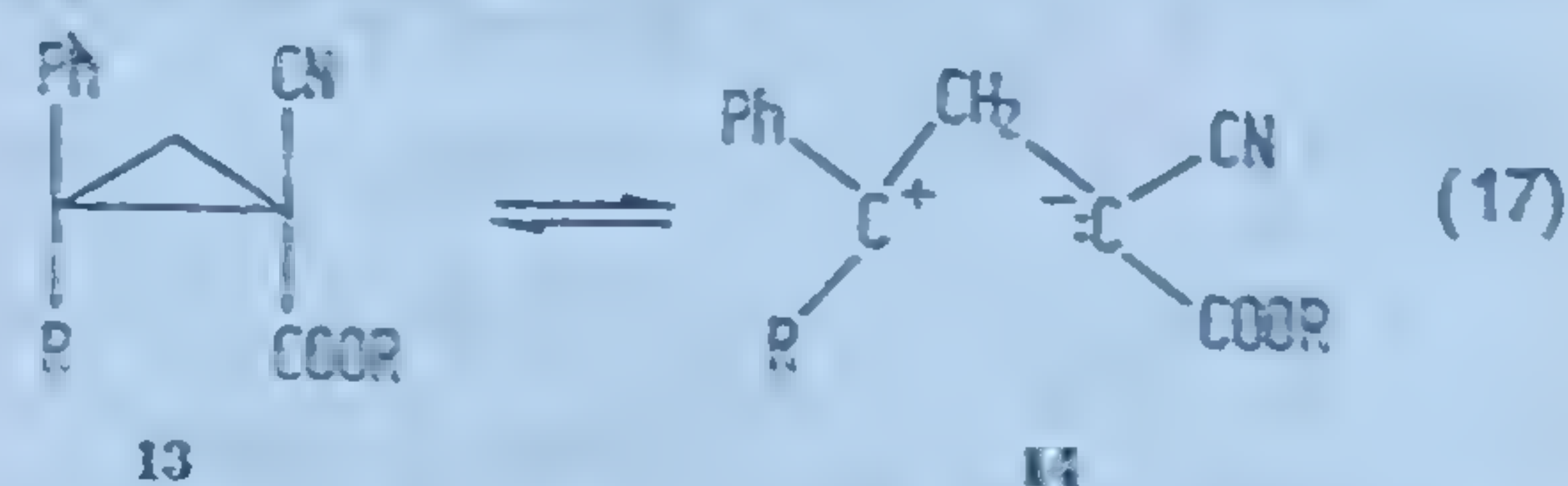
- Reacții de deschidere și fragmentare de cicluri. Cel mai simplu metodă de generat d. 1,3 o constituie inversul reacției (2). Deschiderea inelului de trei atomi se poate realiza termic sau fotochimic, ușurința prin care se produce depinzând direct de tensiunea existentă în ciclu. Cel mai ușor își desface ciclul sistemele conținând și un atom cu o hibridizare sp^2 , care contribuie la o creștere sensibilă a tensiunii în ciclu. Un exemplu îl constituie oxizi de cetenă 6, care chiar la $-78^\circ C$ dau reacții specifice d. 1,3. Această comportare a ridicat problema dacă structura ciclului 11a nu este meromeră cu structura dipolară 11b:



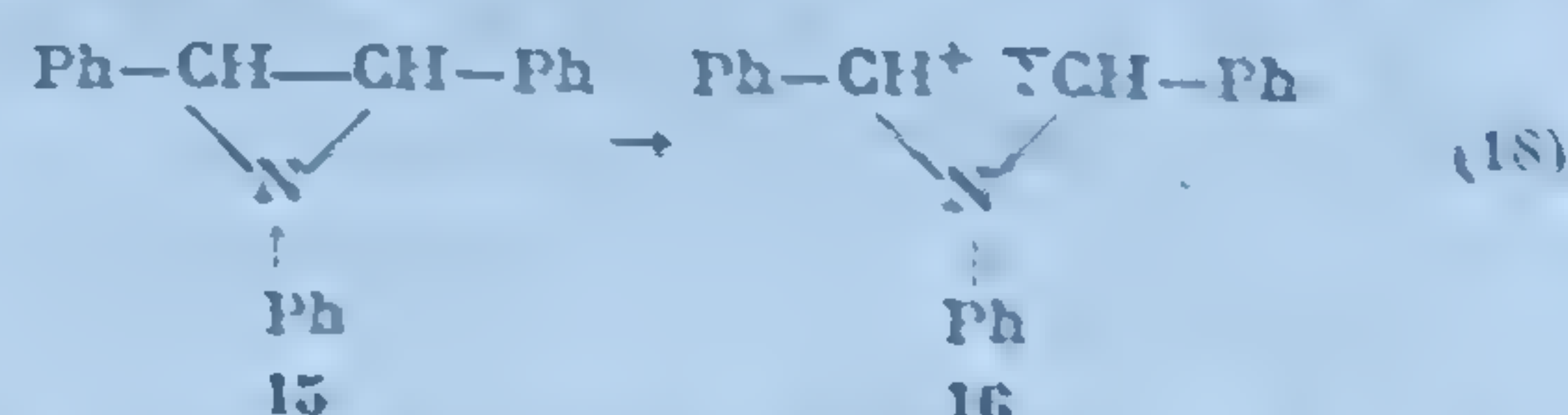
Calculul teoretic, confirmat de experiență, au arătat că între cele două structuri există o diferență de energie, structura ciclului fiind mai stabilă decât structura dipolară. Un alt exemplu îl constituie ciclopropanonele, foarte reactive, dar unele dintre ele, spre deosebire de oxizi 11, putînd fi izolate. La acestea, structurile dipolare 12a și 12b sînt stabilizate prin conjugare cu grupa carbonil:



Ciclopropanii generează trimetilene, de regulă radicali triplet (2c). În caz că în poziții vecinale există substituenți, dintre care unii pot stabili o sarcină pozitivă, iar ceilalți o sarcină negativă, deschiderea inelului ciclopropanic duce la un d. 1,3 (Cram, 1969).



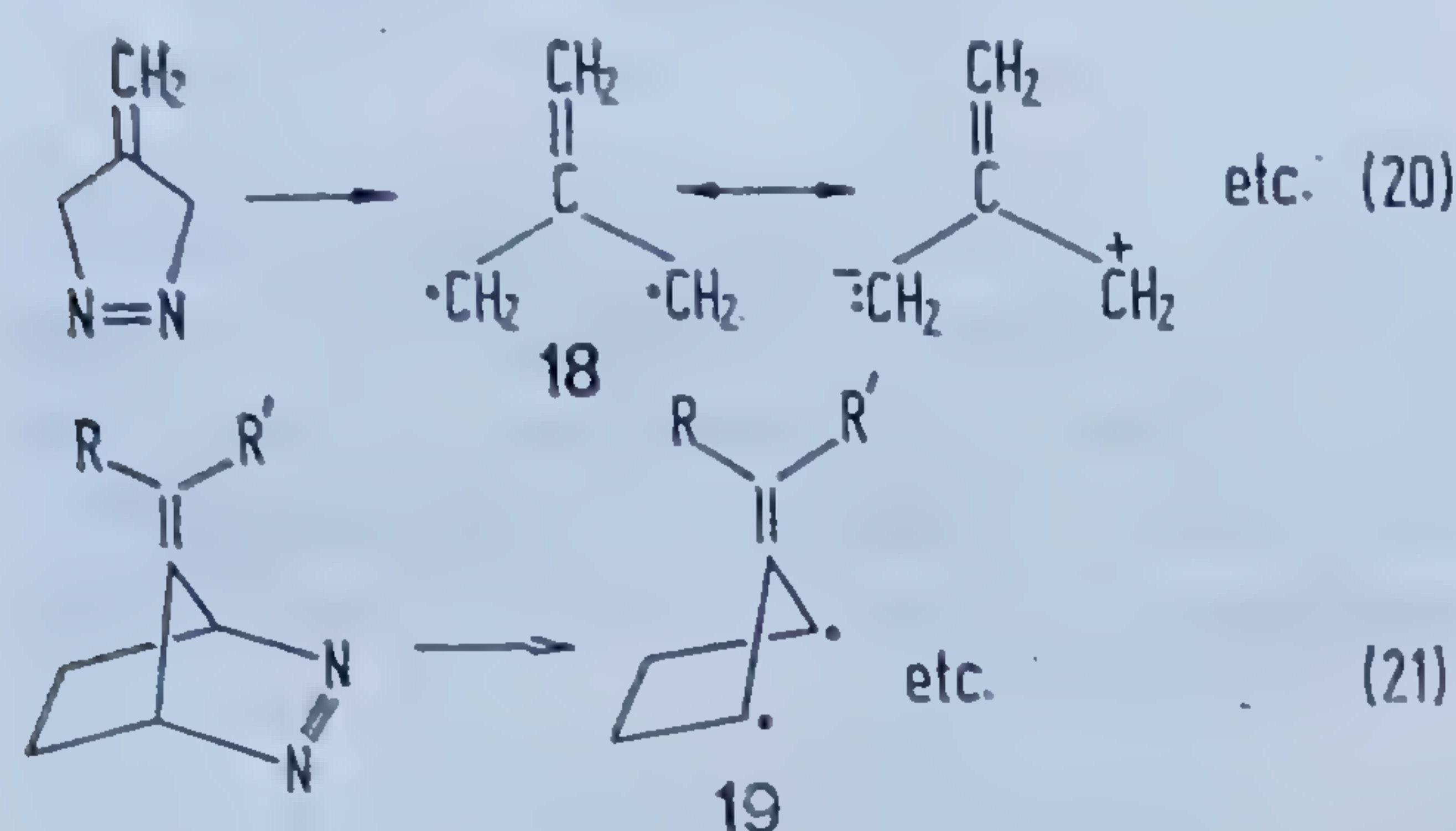
Nu numai ciclopropanii se pot deschide astfel. Aziridinele 15, substituie potrivit, formează d. 1,3 16, capabili de a fi captați prin reacții (11):



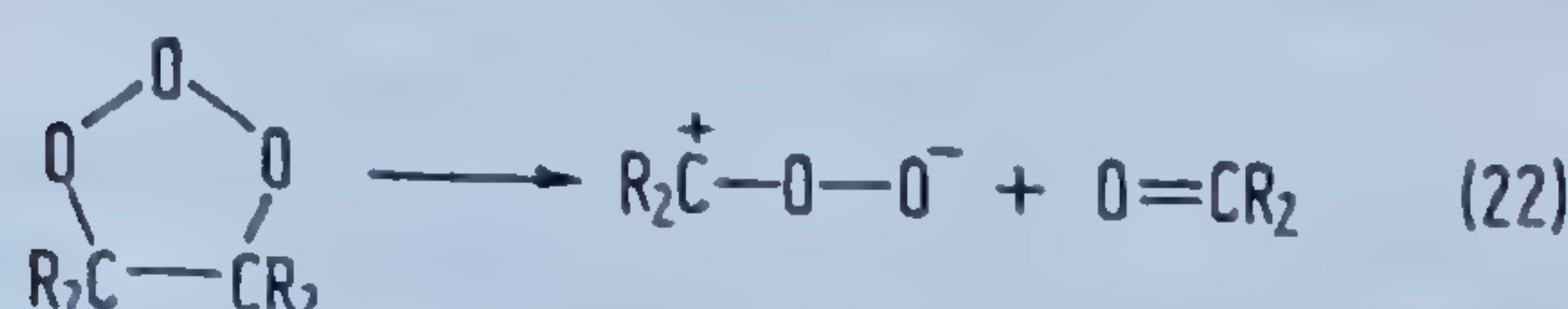
D. 1,3 pot rezulta și din cicluri mai mari prin reacții de fragmentare, alături de aceștia rezultînd molecule stabile. Astfel, 1-pirazolinele 17, prin descompunere termică sau fotochimică, formează trimetilene:



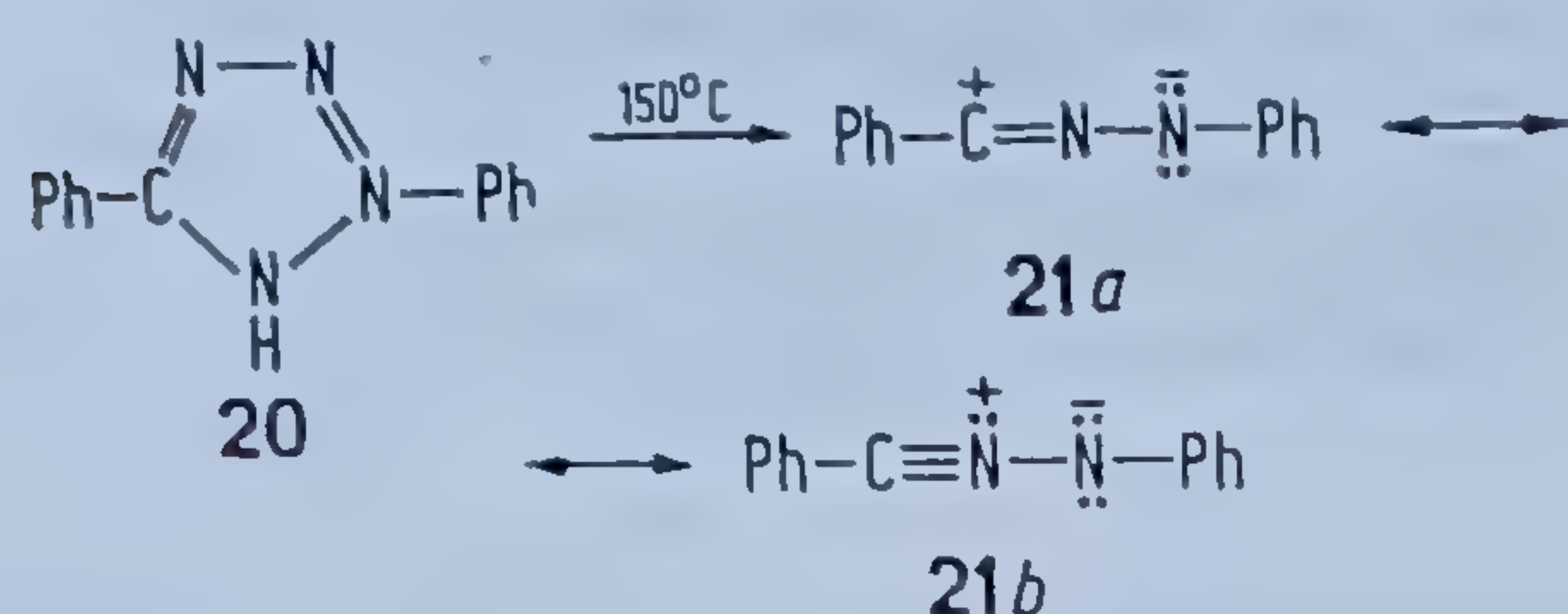
În felul acesta se obține și trimetilenmetanul 18, precum și derivați cu structuri mai complexe al acestuia (de exemplu, 19):



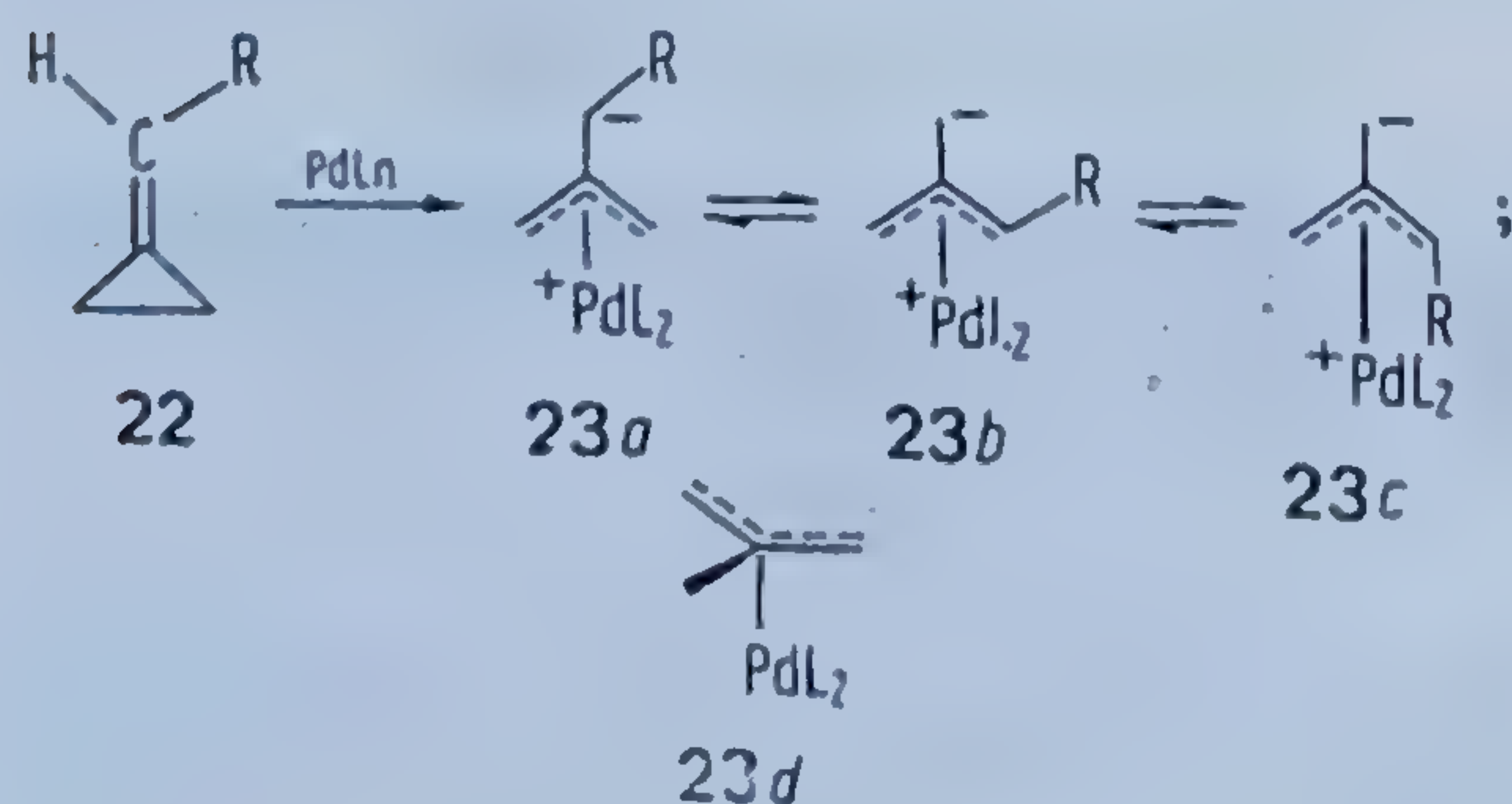
Prin procesele (19) – (21) pot rezulta specii diradicalice, singlet (2b) sau triplet (2c). Trebuie subliniat faptul că între specia zwitterionică (2a) și diradicalul 2b, ambele specii singlet, nu se poate face distincție, acestea urmând să aibă un comportament identic în reacțiile specifice d. 1,3 (cicloadițiile 1,3-dipolare, ciclizarea). Carboniloxizii, intermediari în formarea ozonidelor, se formează prin fragmentarea unui inel de cinci atomi, corespunzând ozonidei primare (Criegee, 1949):



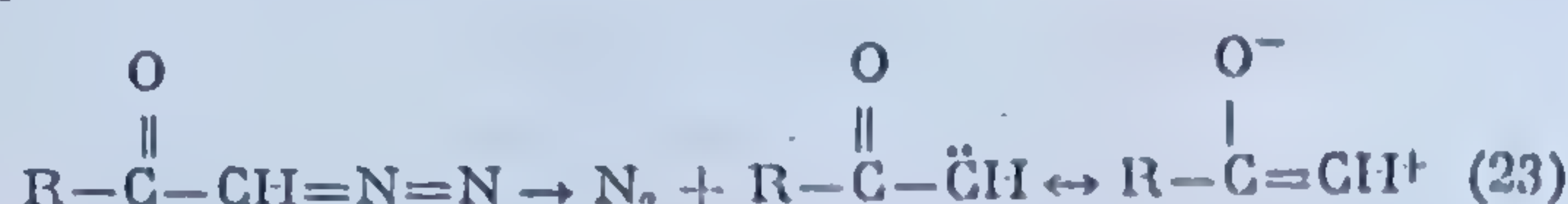
2,3-Difeniltetrazolul 20, prin încălzire la 150° formează 1,3-difenilnitril-imina 21, instabilă, dar care poate fi captată prin reacții de tip (1):



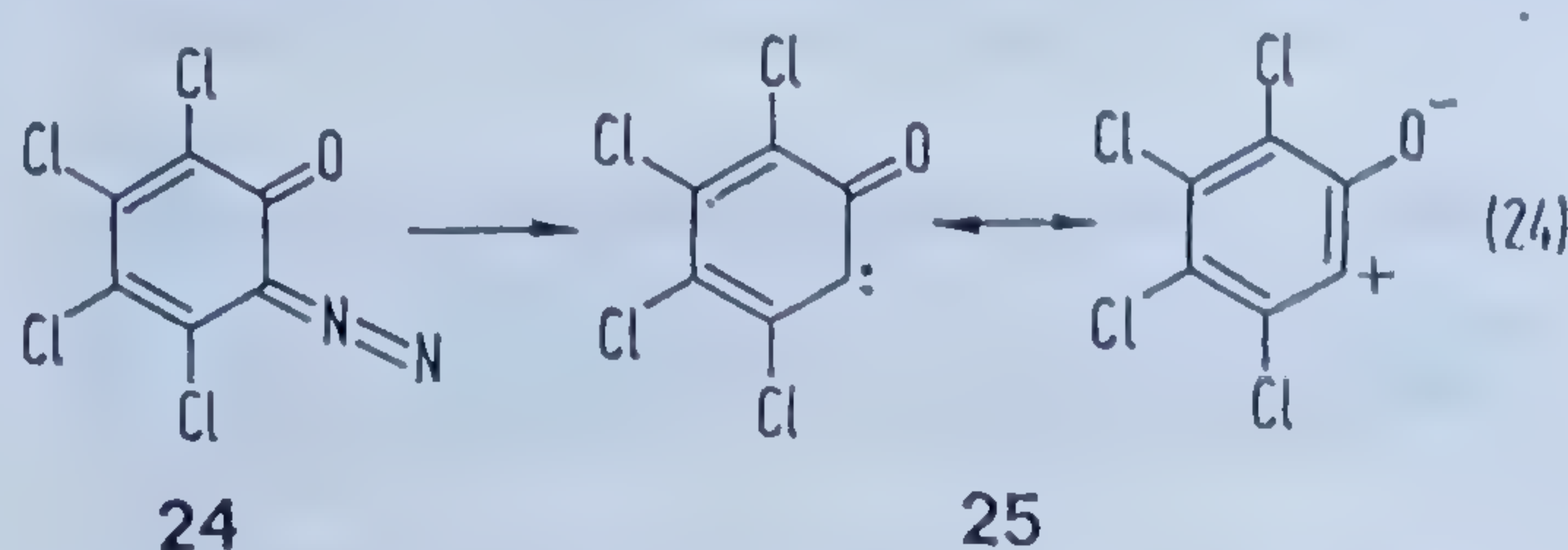
Metilenciclopropanii 22, analogi structurali ciclopropanonelor, au servit frecvent generării trimetilenmetanilor 18, cel mai ușor în reacții catalizate de metale tranziționale. Intermediarii formați în reacții de acest fel sînt complecși de tip 23, fără a implica trimetilenmetanul 18:



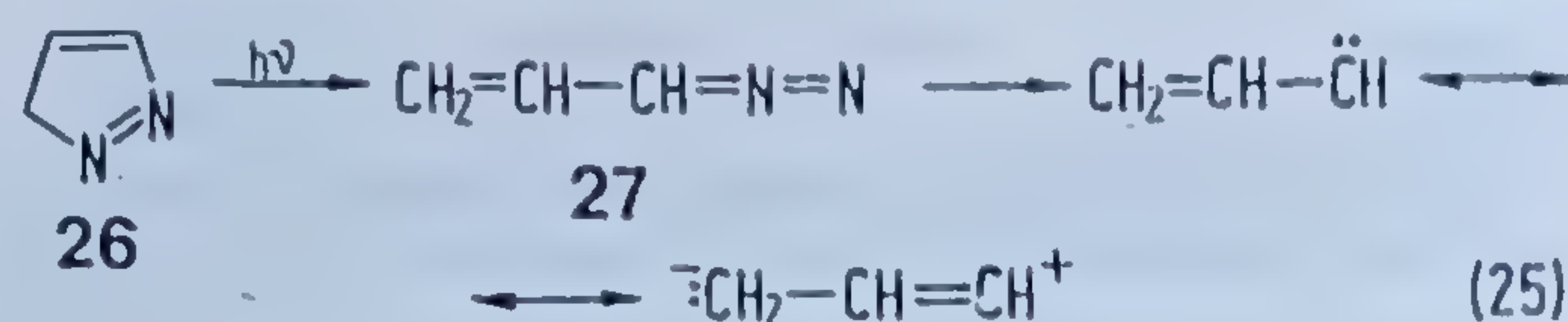
— Descompunerea termică a diazoalcanilor. D. 1,3 cu caracter carbenic (v. tabelul 2) pot fi obținuți prin descompunerea diazoalcanilor sau azidelor. Astfel, cetocarbenele se obțin prin descompunerea diazocetonelor:



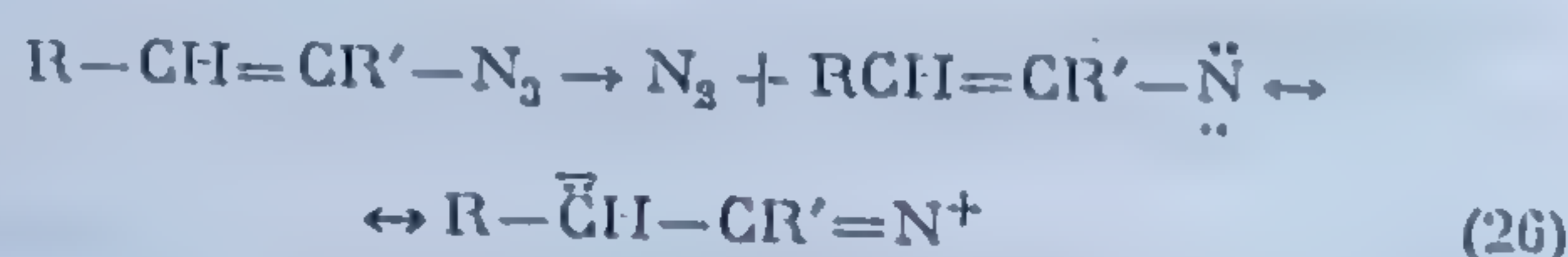
O variantă a reacției (23) este descompunerea o-chinondiazidelor (obținute din o-aminofenoli, prin diazotare și tratare cu baze):



Vinil-carbena a fost obținută fotochimic din 3II-pirazolul 26. Intermediar rezultă un diazoderivat 27, care se descompune apoi printr-o reacție similară reacției (23):

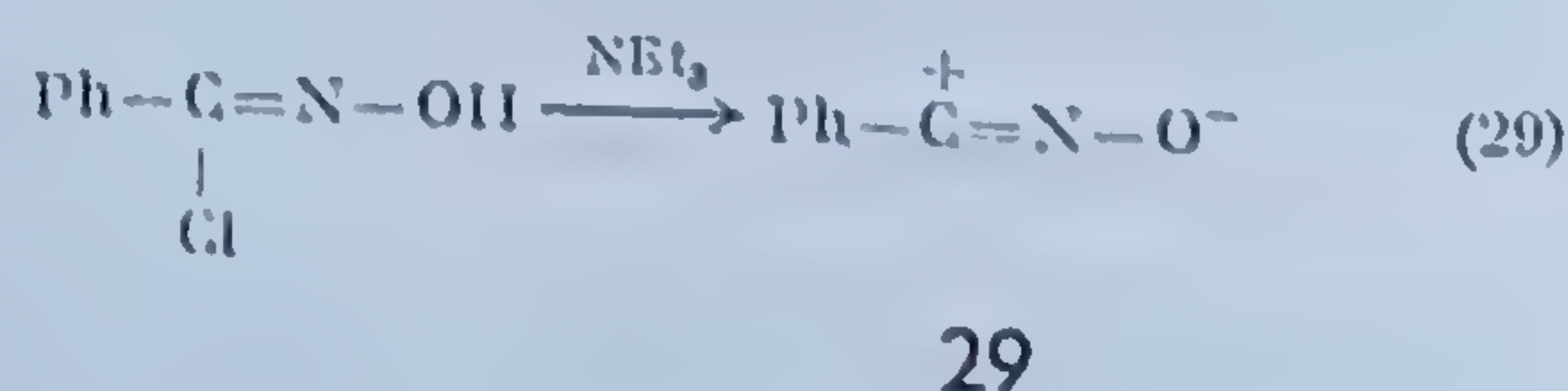
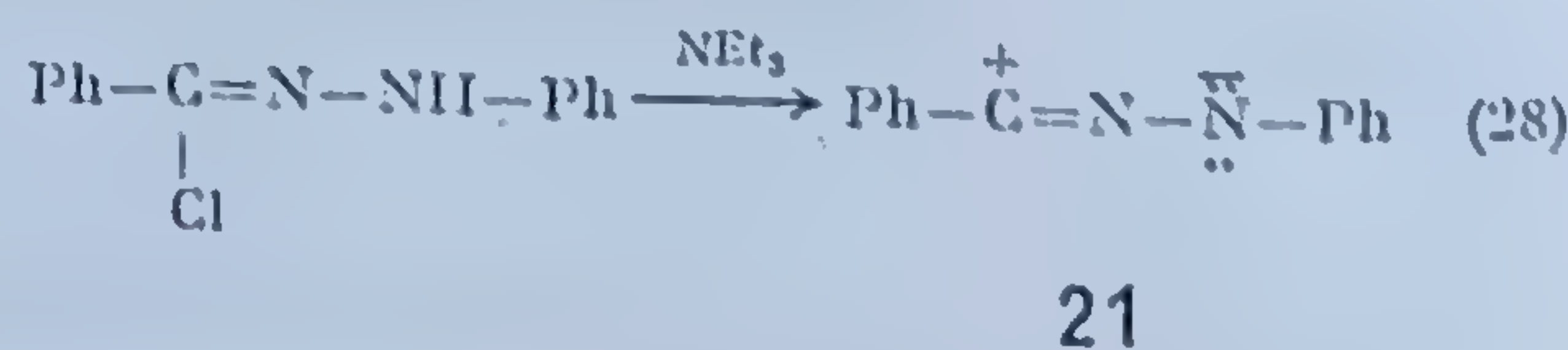
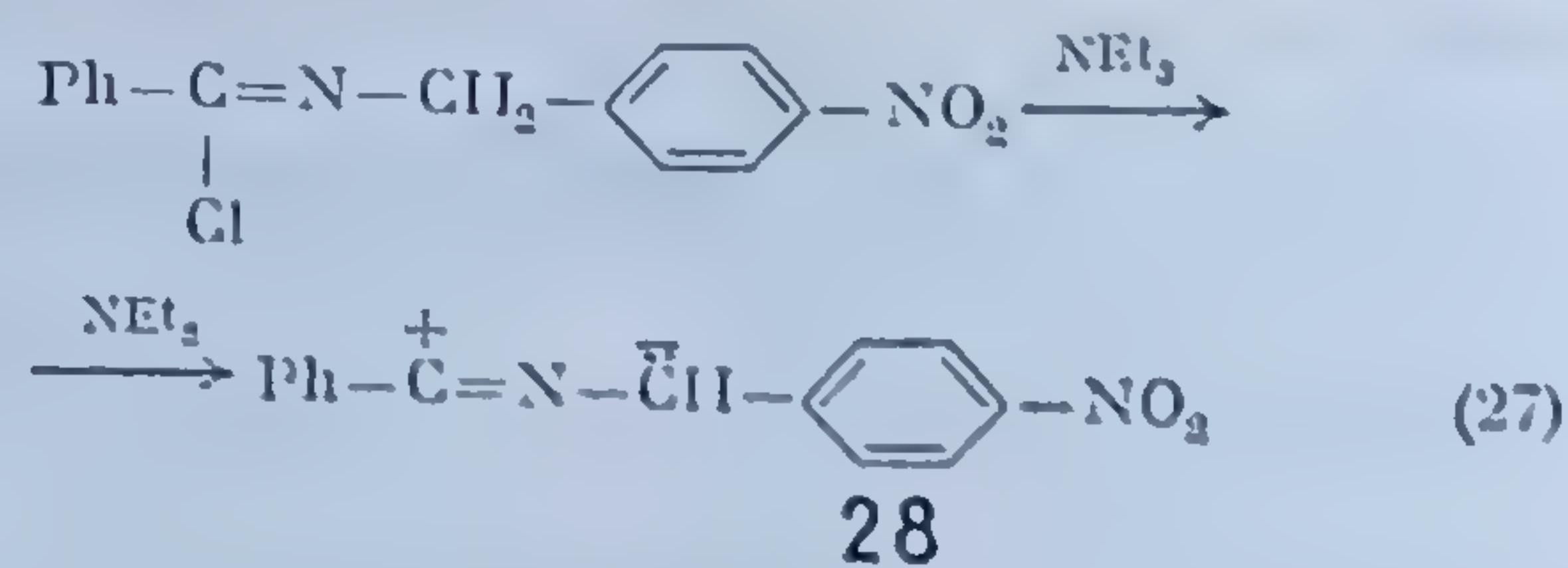


Vinil-iminele, analogii cu azot al vinil-carbenelor, se obțin prin descompunerea vinil-azidelor:



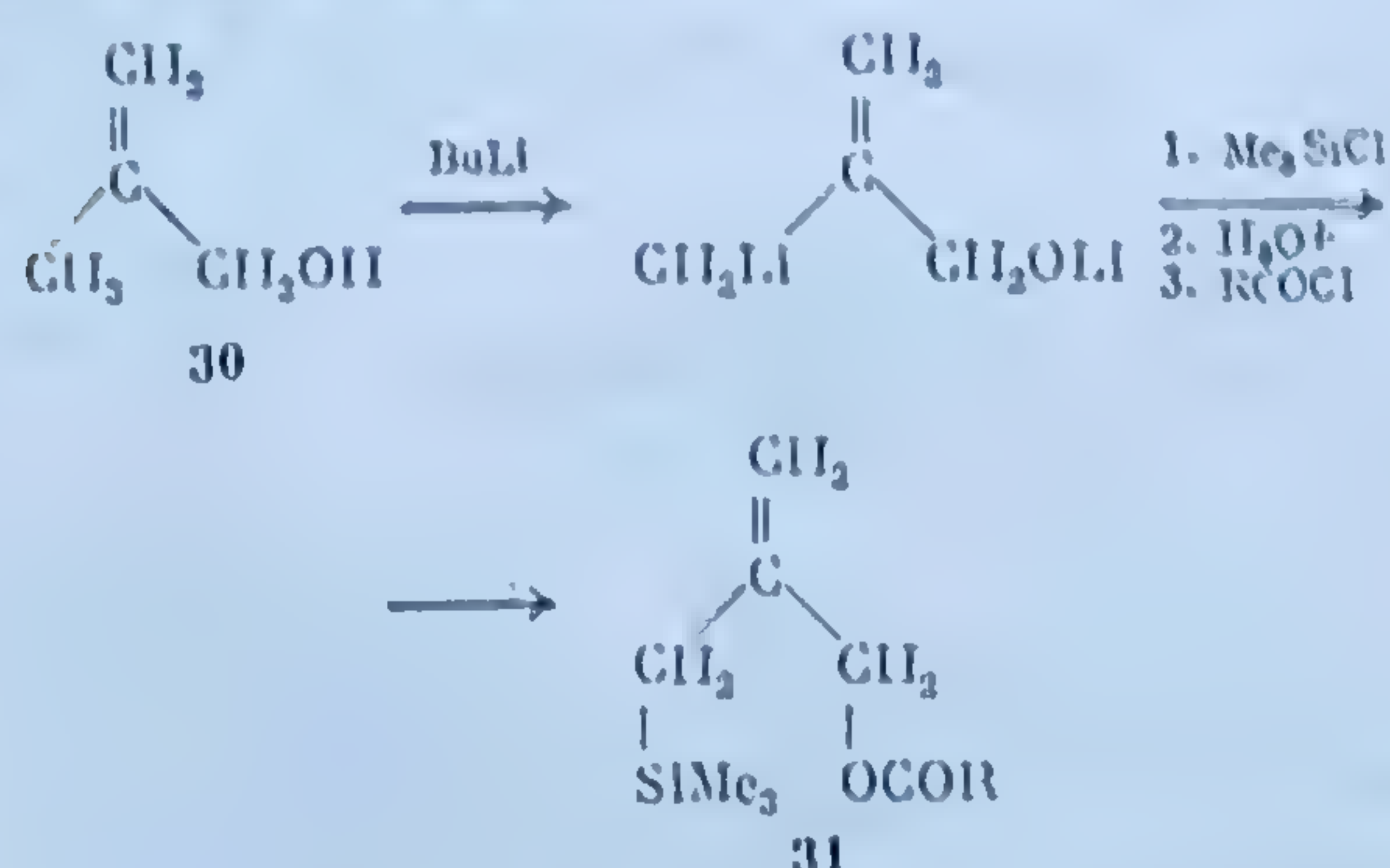
Vinil-azidele se obțin din alchene și iodazidă, urmată de eliminare de HI.

— Reacții de eliminare. Nitril-ilidele, nitril-iminele și nitril-oxizii (v. tabelul 1) se pot obține prin metode similare, eliminând acid clorhidric din cloruri de imidoil (Huisgen, 1962) sau din cloruri de acizi hidroximici (Werner și Buss, 1891, Quillico, 1937):



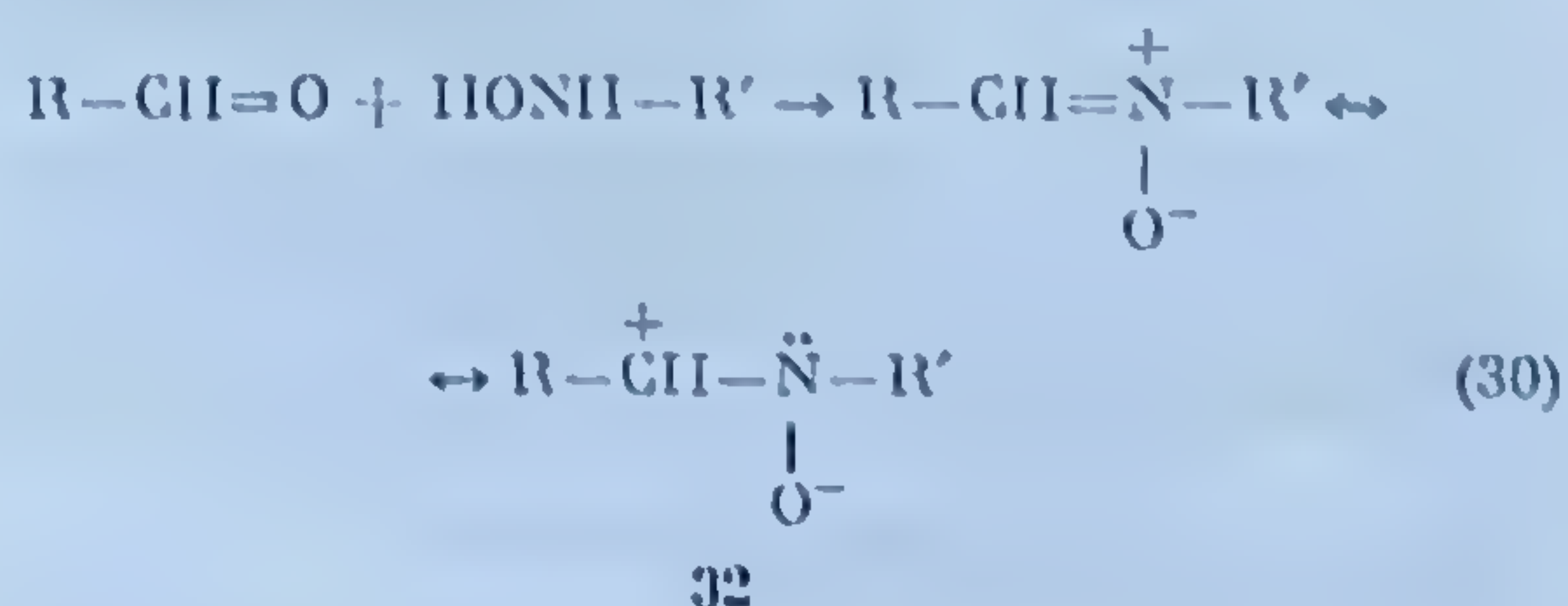
Asemenea d. nu sînt stabili și se generează *in situ*. Substituirea sistemului la capete cu nucleu aromatic ușurează eliminarea și stabilizează d. Eliminarea 1,3 poate servi și

În obținerea trimetilenmetanilor. În acest scop se obțin reactanți echivalenți zwitterionului 18, având la un capăt o grupă corespunzând unui echivalent carbanionic, iar la celălalt capăt o grupă fugace, capabilă ca prin ionizare să producă un carbocation. În schema următoare se redă sinteza unui astfel de reactant:



Compusul 31 este un echivalent al trimetilenmetanului 18. În prezența de complecși de metale tranzitionale, 31 generează complecși de tip 23.

— *Alte tipuri de reacții.* Nitronce pot fi obținute prin reacții de condensare dintre o aldehydă și un derivat de hidroxilamină:



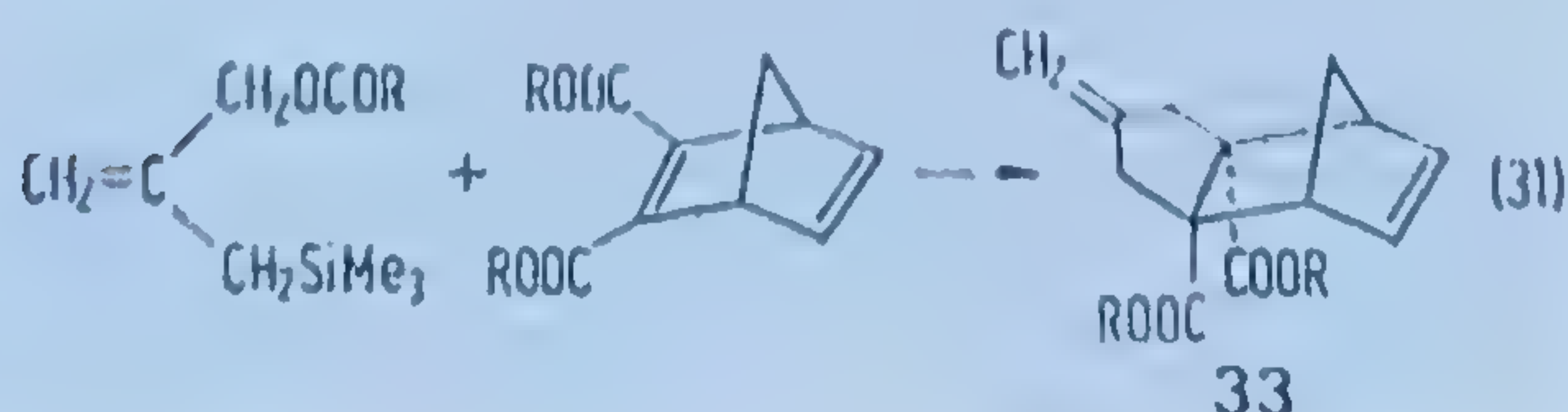
În caz că $\text{R}' = \text{alchil}$, nitronce 32 pot fi obținute și prin alchilarea aldoximelor.

REAȚIILE D. 1,3

1) *Cicloadiții 1,3-dipolare (cicloadiții 2 + 3).* Cea mai caracteristică reacție a d. 1,3 este reacția de tip (11) în care d. reacționează cu o componentă numită *dipolarofilă*, având în moleculă o dublă sau o triplă legătură reactivă. Cele mai active dipolarofile sînt de regulă și filodiene reactive în sinteza dien, ca de exemplu, anhidrida maleică, ester acetilendicarboxilic, ester maleic și ester fumaric etc. Numărul dipolarofililor este însă mult mai larg decît cel al filodienelor, d. 1,3 reacționînd și cu unele legături multiple care sînt nereactive în sinteza dien (de exemplu, dubla legătură carbonilică, tripla legătură din nitrili etc.).

a) *Aplicații în sinteză.* Cicloadițiile 1,3-dipolare prezintă importanță preparativă în obținerea compușilor cu inele de cinci atomi.

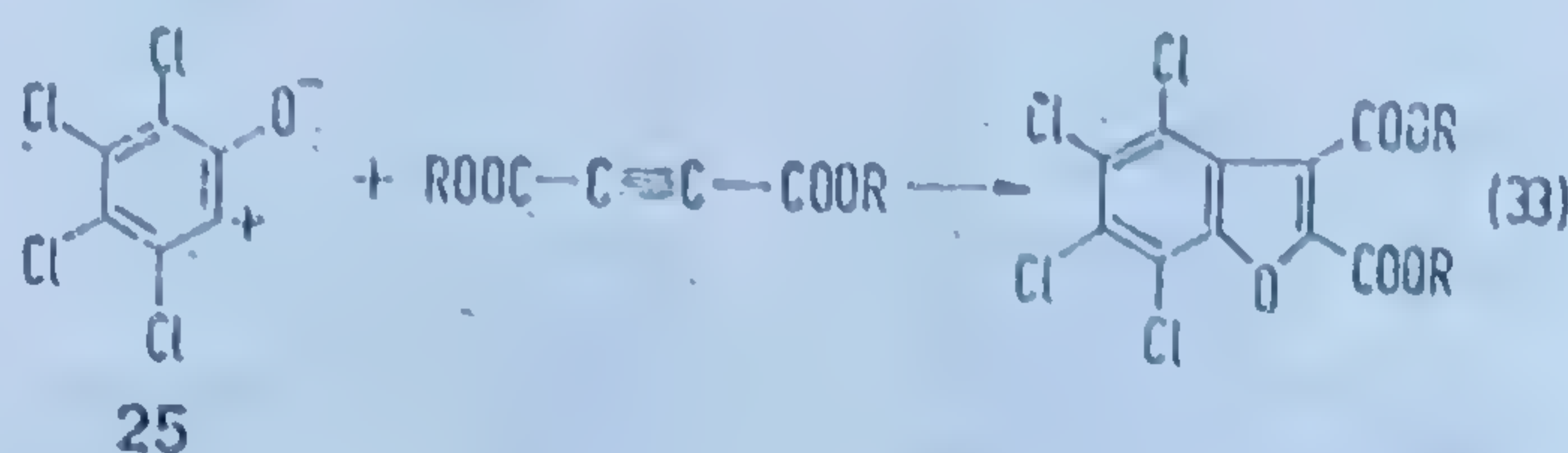
— *Sinteze de ciclopentanți.* În ultimii ani, cicloadițiile 1,3-dipolare au deșteptat interesul în obținerea de ciclopentanți, ca o rută posibilă în obținerea produșilor naturali ciclopentanoli. Dintre trimetilene, trimetilenmetanii (de exemplu, 18, 19, sau complecșii acestora cu metale tranzitionale) se prelează cel mai bine în astfel de sinteze, alit datorită stereoselectivității înalte observate, cit și a reactivității aducțiilor obținute. De exemplu:



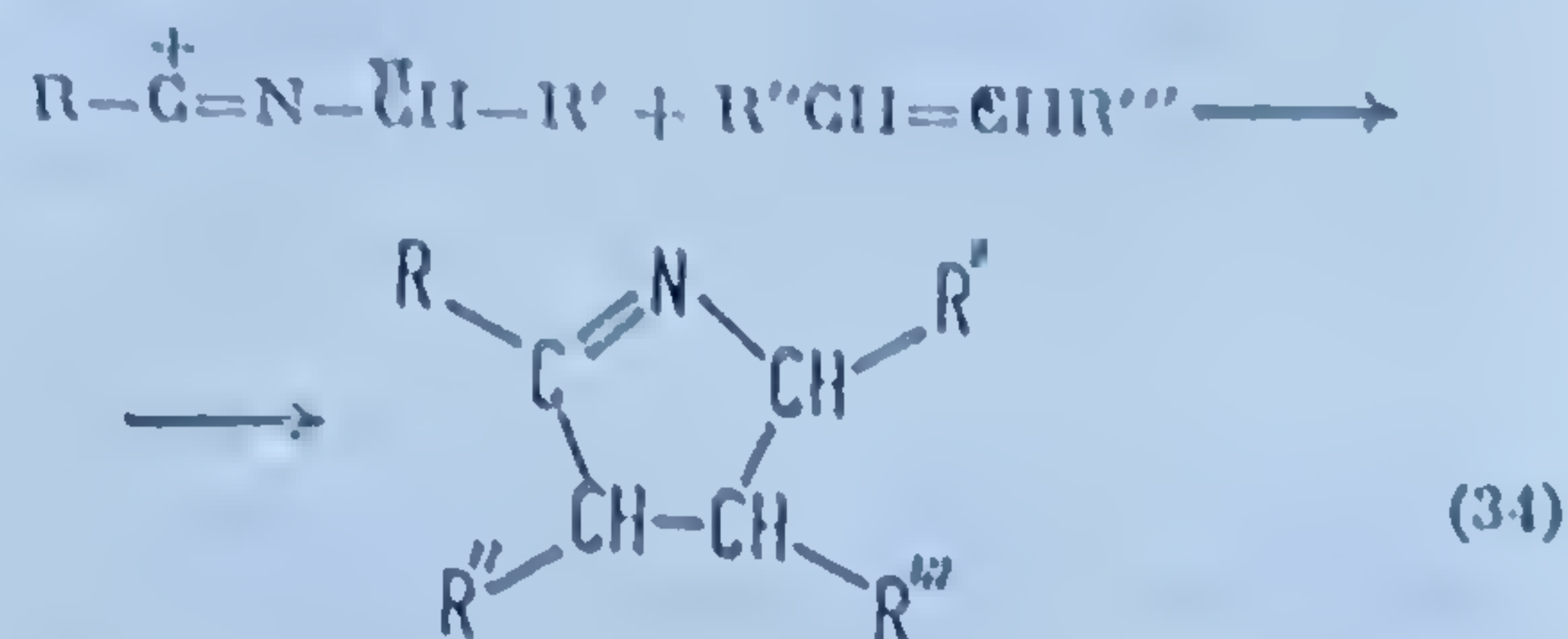
Randamentul în aduct este 98%, iar izomerul 33 precumpănește cu mult celălalt izomer posibil (80% față de 20%). Cicloadițiile folosind precursori ciclopropanici, de exemplu, reacția (1) sînt de regulă nestereospecifice. Aductul 33 poate fi transformat într-un alt derivat ciclopentanic, printr-o descompunere termică (*retro-Diels-Alder*), decurgînd, de asemenea, cu randamente bune:



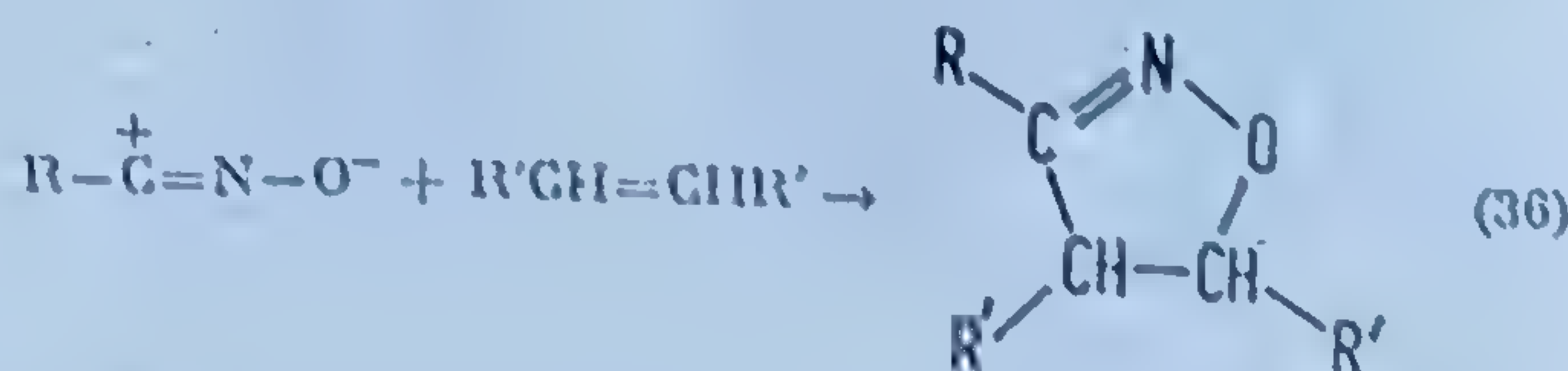
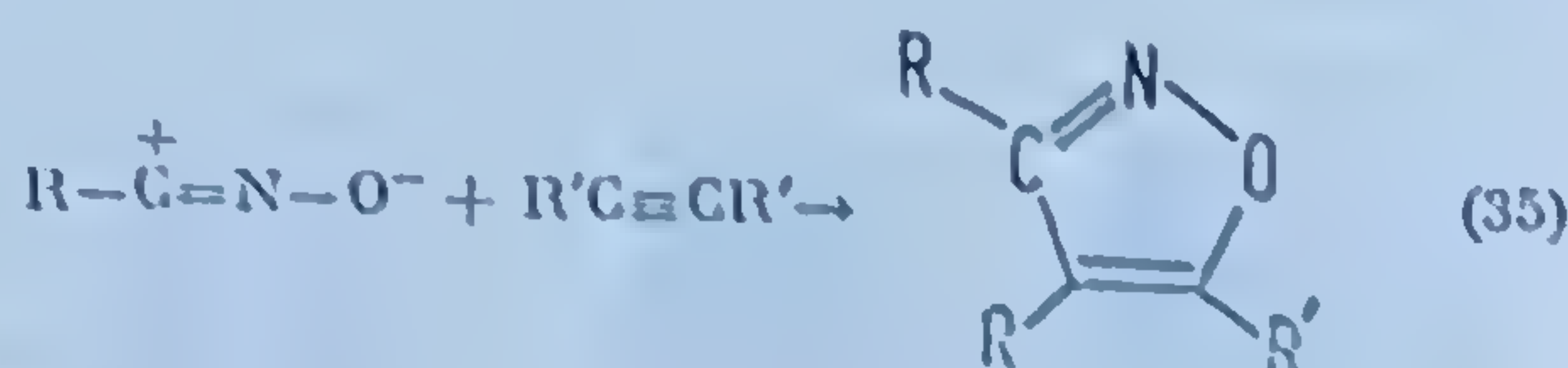
— *Sinteze de compuși heterociclici.* Cele mai largi aplicații ale d. 1,3 sînt sinteze de compuși heterociclici. Deplînzînd de natura dipolului și de natura componentei dipolarofile, se pot obține derivați heterociclici conținînd de la un heteroatom la patru heteroatomi în ciclu, fie aromatici, fie compuși hidrogenați ai acestora. Cîteva exemple mai ilustrative:



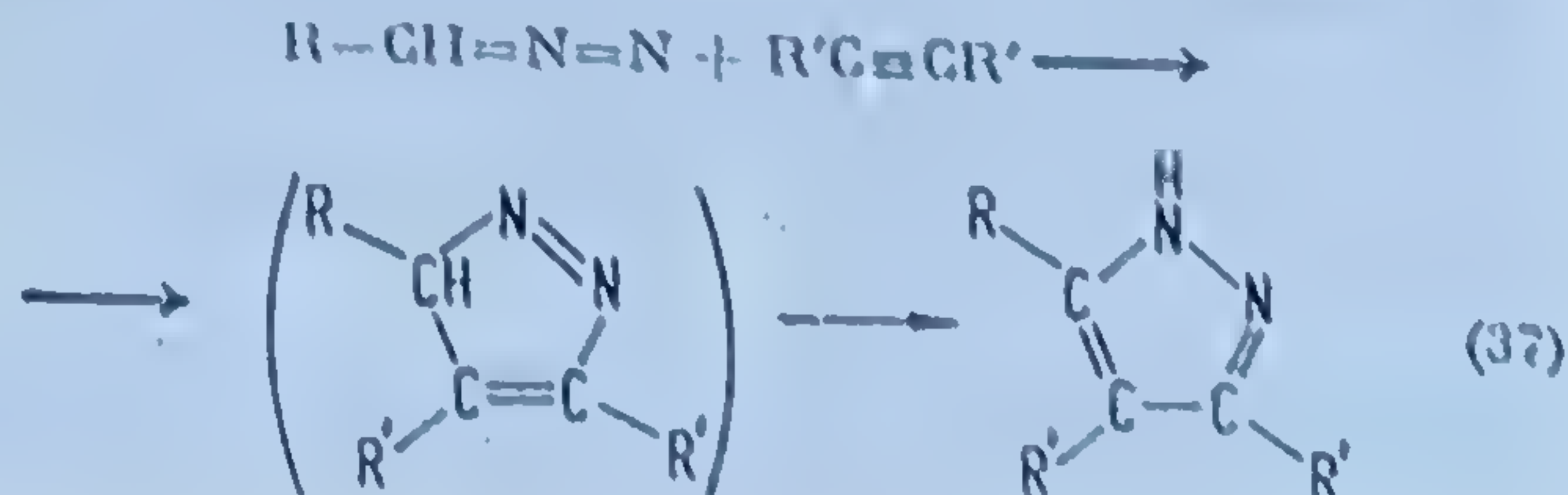
— Obținerea de derivați pirolinici:



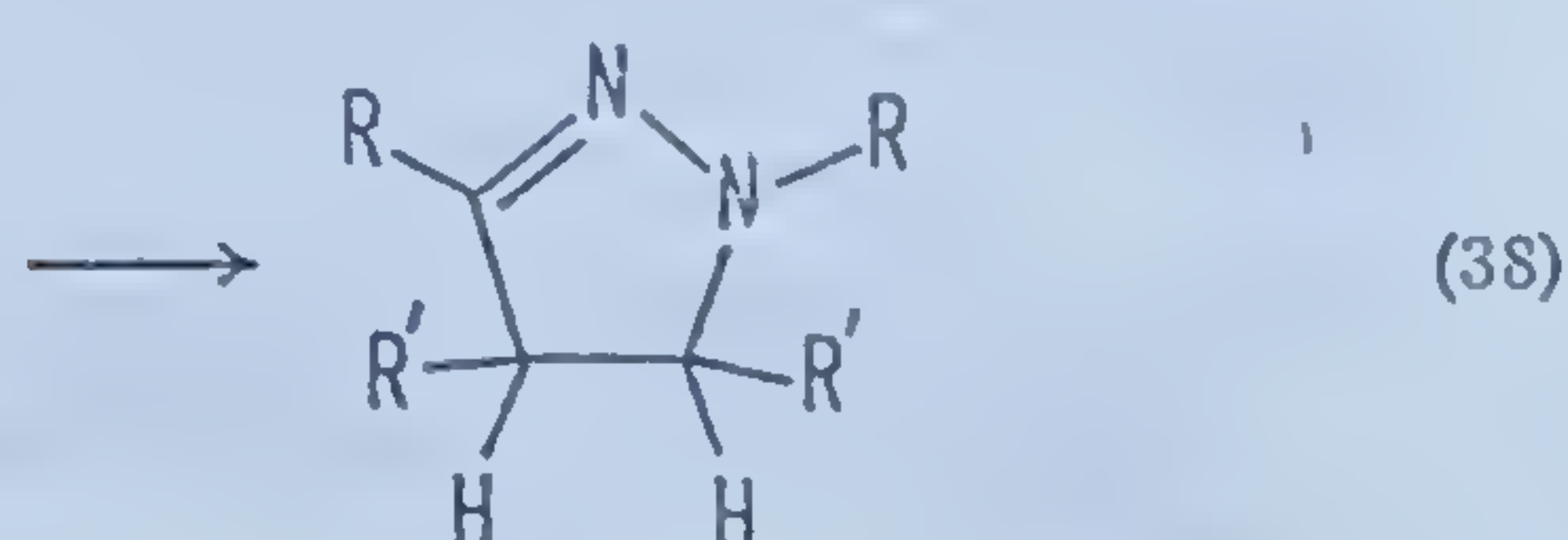
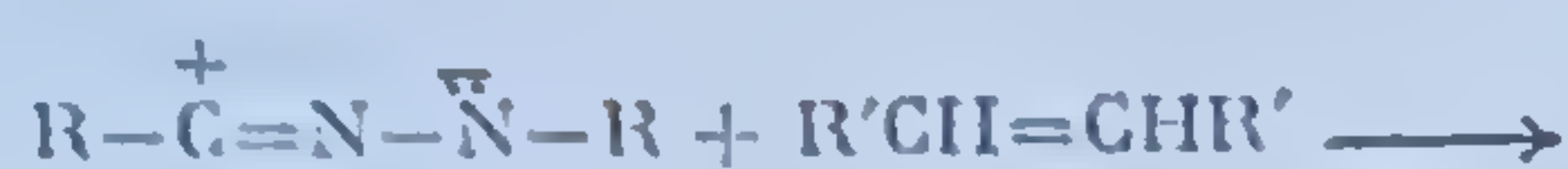
— Obținerea de izoxazoli și izoxazoline:



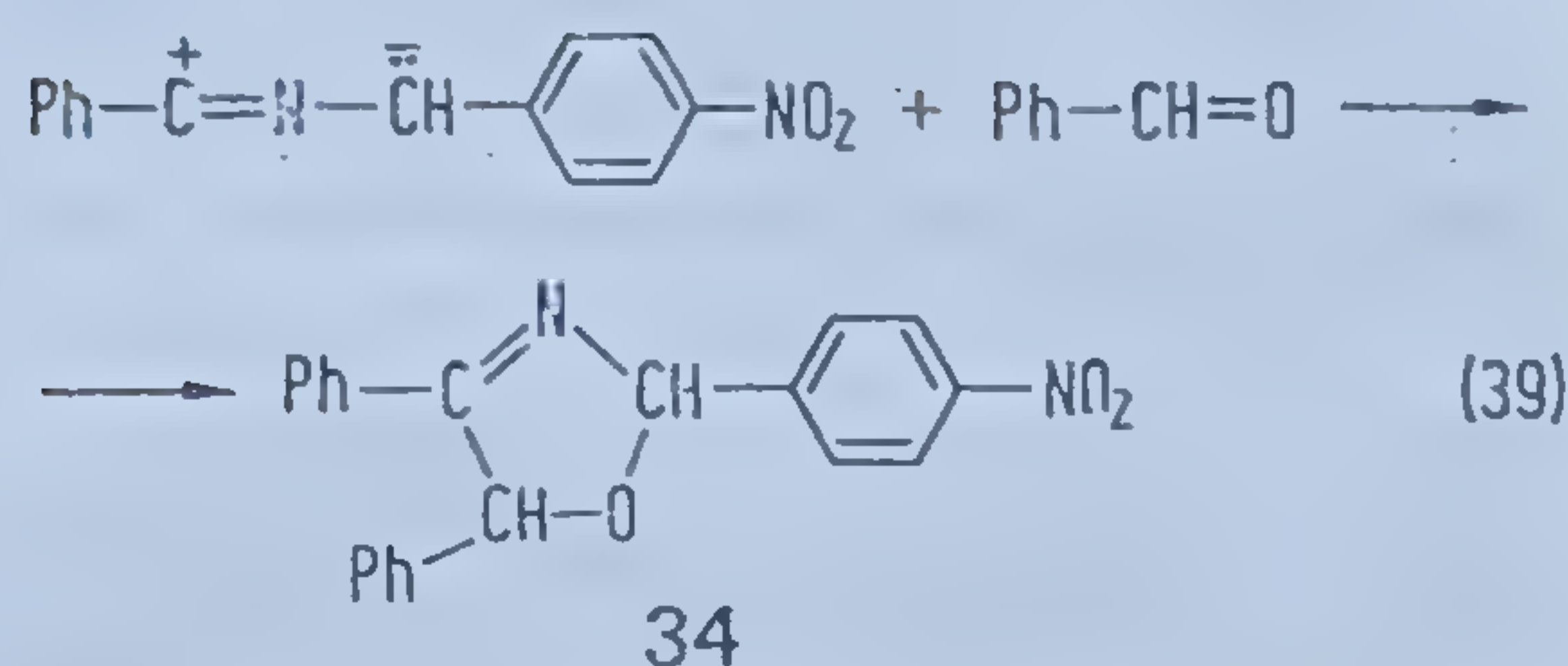
— *Sinteze de pirazoli și pirazoline.* Se pot folosi fie diazoaleani:



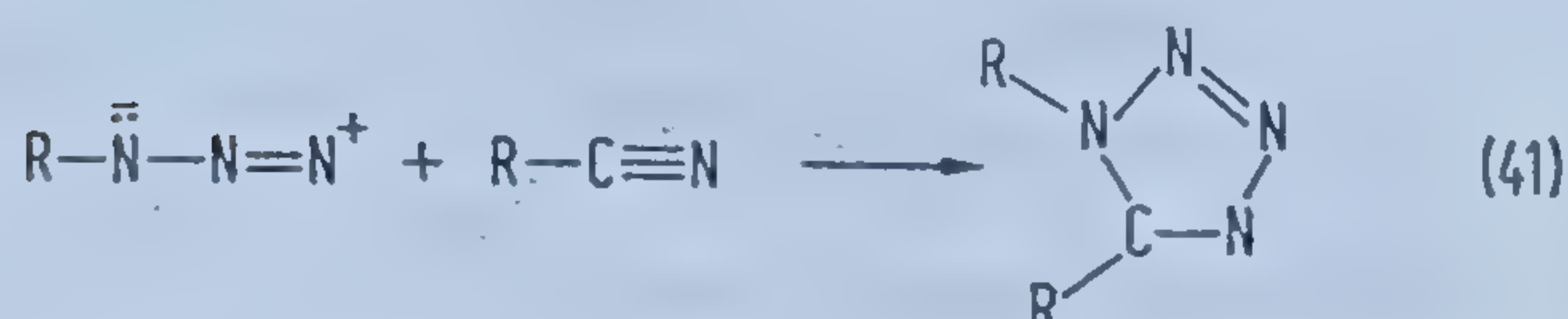
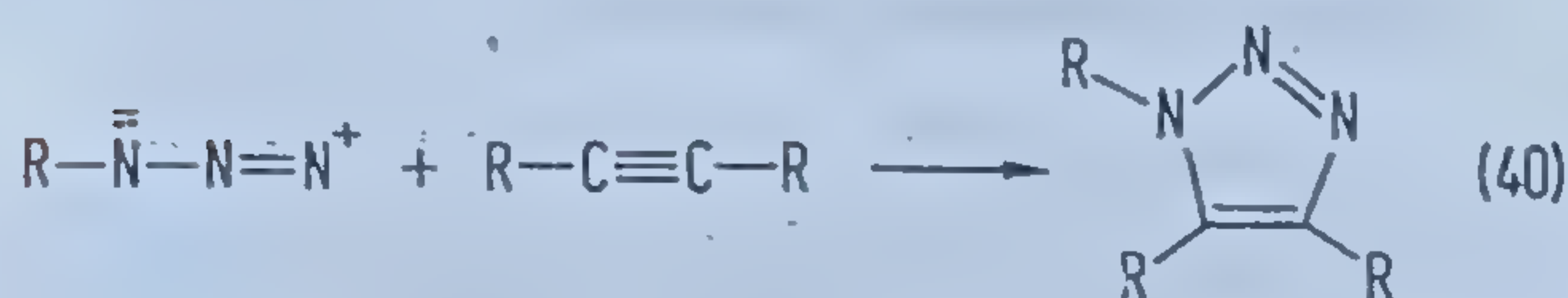
fic nitril-imine:



— Obținerea de oxazoli:



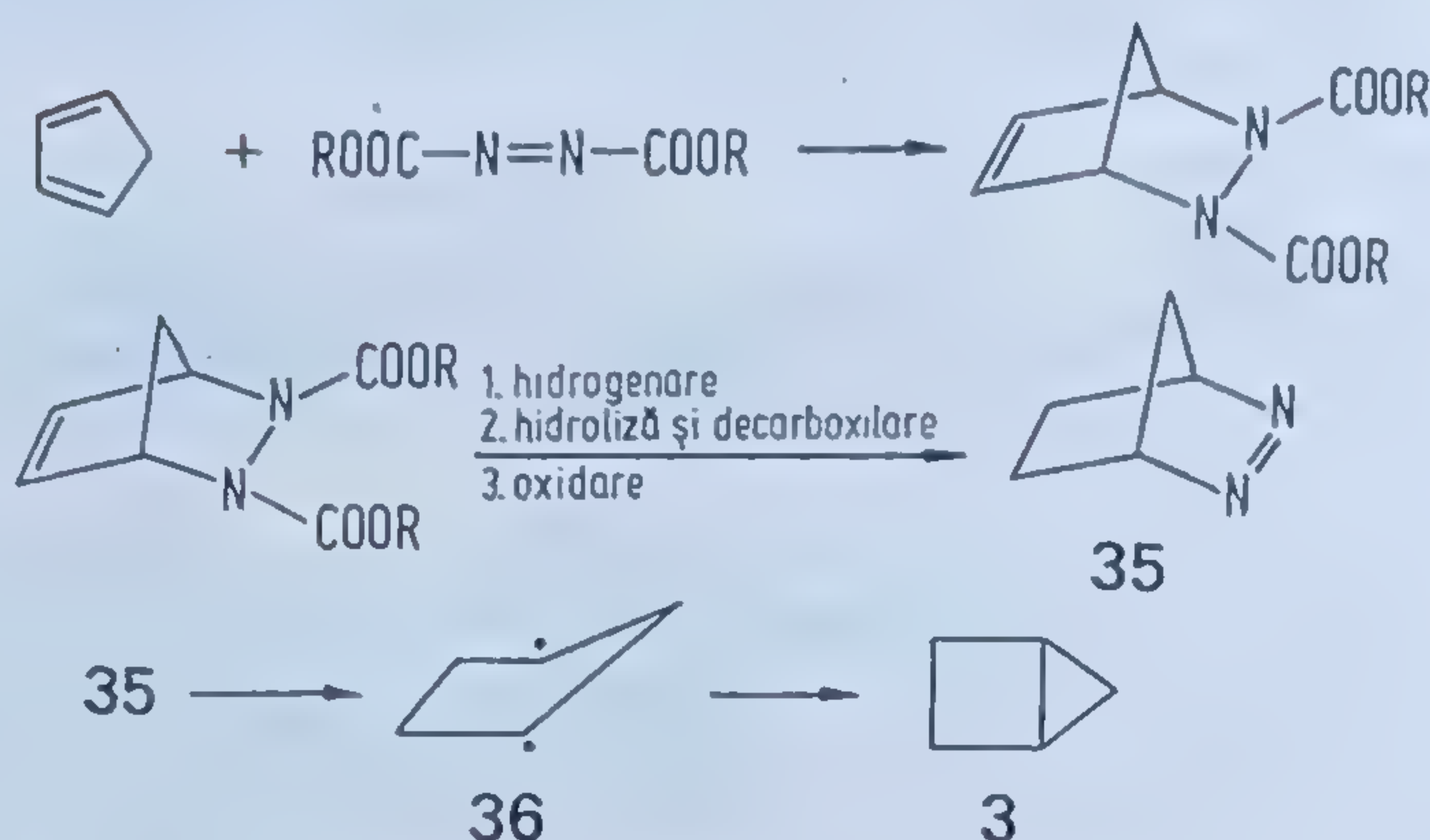
— Obținerea de triazoli, tetrazoli și derivații lor hidrogeați:



b) *Mecanismul cicloadițiilor 1,3-dipolare.* Cicloadițiile 2+3 prezintă multe asemănări cu cicloadițiile 4+2 (sinteza dien). Astfel, cei mai mulți d. 1,3 sînt donori de electroni (ca și dienele), reacționînd de preferință cu dipolarofile sărace în electroni. Ca și în cazul sintezelor dien cu cerințe electronice inverse, se cunosc d. 1,3 care reacționează mai rapid cu dipolarofilele donoare de electroni (de exemplu, ozonul cu alchene simple). Cicloadiția 1,3-dipolară prezintă o stereoselectivitate înaltă, fiind *sin*, ca și în cazul sintezei dien. Mecanismul probabil al acestor reacții este concertat (Huisgen, 1968) și poate fi interpretat prin teoria generală a cicloadițiilor (v. *Cicloadiție*). Mai greu de interpretat este regioselectivitatea, care nu poate fi prevăzută întotdeauna din natura dipolului și dipolarofilei. Astfel, în cicloadiția (39) se obține aductul 34, deși ar fi fost de așteptat ca polul negativ al dipolului să atace atomul de carbon carbonilic din dipolarofilă. Regioselectivitățile nu putut fi totuși explicate pe baza teoriei orbitalilor moleculari (Sustmann, 1972, Houk, 1972, Bastide și Henri-Rousseau, 1974). În general, teoria orbitalilor de frontieră permite cu destulă acuratețe anticiparea regioselectivității și stereoselectivității acestor reacții.

2) *Reacții de ciclizare.* Ciclizarea (2) a d. 1,3 a fost adesea folosită în sinteze de derivați ciclopropanici tensionați. Astfel, biciclo[2.1.0]pentanul 3 a fost obținut din trimetilena 35,

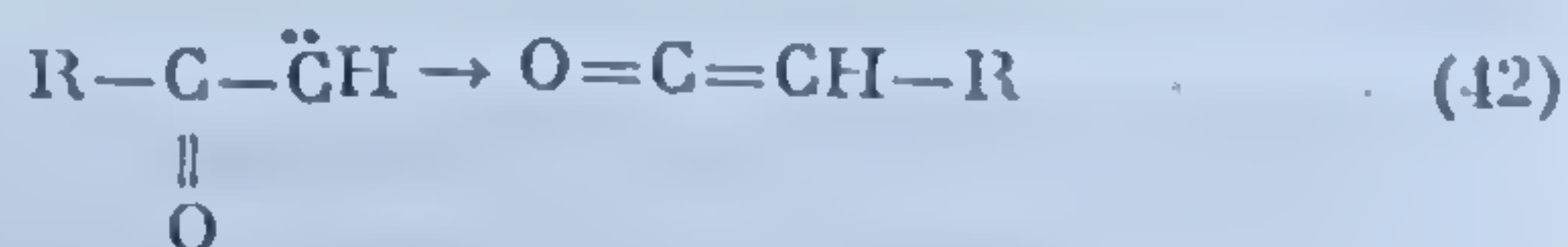
generată din aductul ciclopentadienei cu ester azodicarboxilic pe următoarea cale:



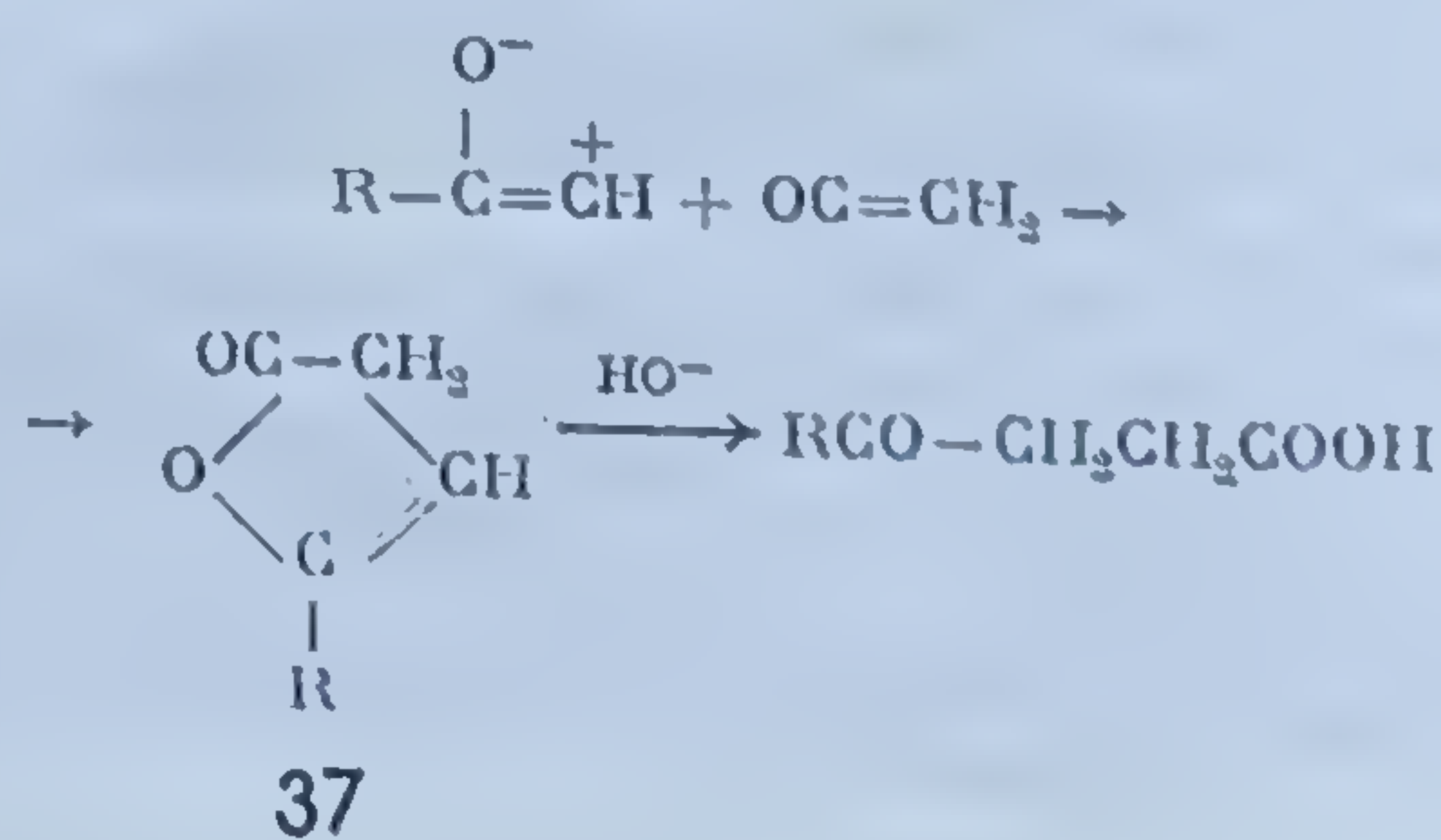
Trimetilena (2b) se corelează simetric cu ciclopropanul, ciclizarea avînd loc conrotatoriu (Hoffmann, 1968), fapt confirmat experimental. În cazul generării d. 1,3 14 din precursori 13 optic activi, reciclizarea d. duce la compus ciclopropanic racemic. Aceasta arată că în zwitterionul intermediar pot avea loc rotații în jurul legăturilor carbon-carbon, mai rapid decît se produce ciclizarea (Cram, 1968; 1973).

3) *Alte reacții ale d. 1,3.* D. 1,3 sînt substanțe reactive, capabile să dea numeroase alte tipuri de reacții în afara celor discutate. Se vor face referiri numai la acele reacții care interferează cu cicloadiția 1,3-dipolară în sinteze, precum și la unele care demonstrează natura de d. 1,3 a acestor compuși.

a) *Reacții de transpoziție.* Ceto-carbenele, deși generate cu ușurință, nu pot fi folosite decît rareori în cicloadiții 2+3, datorită tendinței lor mari de a da transpoziție Wolff:

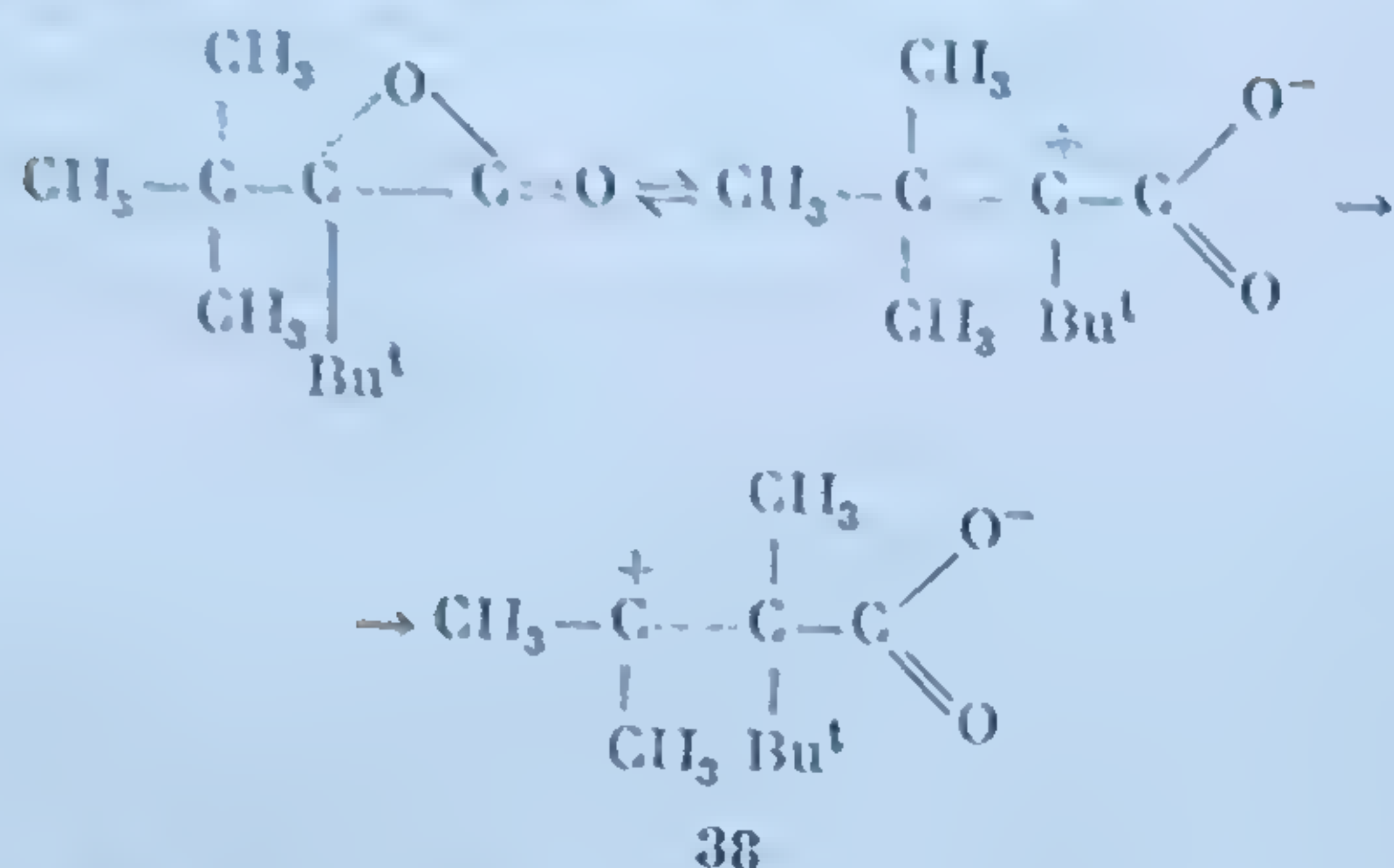


Nu mai acele ceto-carbene care nu dau sau dau cu greutate transpoziția (42) au fost folosite în sinteze de compuși heterociclici prin cicloadiții 1,3-dipolare. Un exemplu îl constituie ceto-carbena 25. Este interesant că ceto-carbenele dau totuși cicloadiția 2+3 cu cetenele, reacție folosită în lungirea catenei atomilor de carbon:



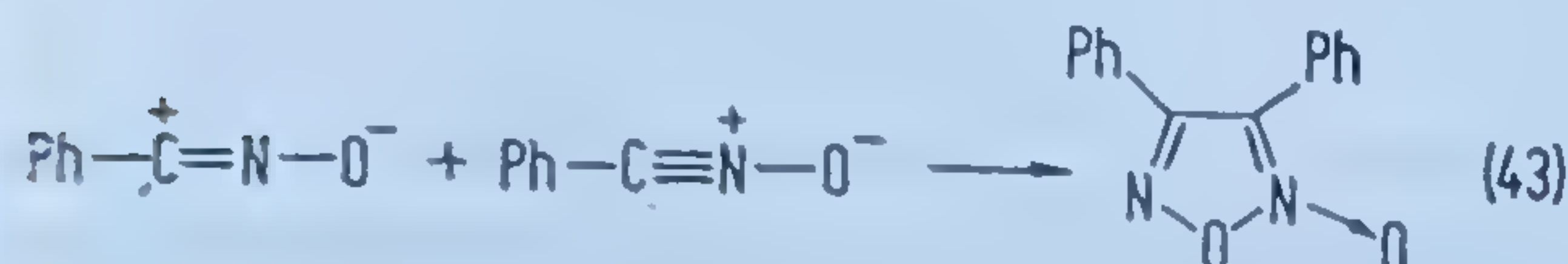
b) *Reacții caracteristice cationilor, respectiv anionilor organici.* Nu sînt date de către toți dipolii, dar dacă intervin, demonstrează natura lor. Astfel, oxidul di-*t*-butilcetenei formează un d. 1,3 cu o foarte mică tendință spre polimerizare, datorită volumului mare al grupelor *t*-butil. În locul acestei reacții suferă o transpoziție, caracteristică pentru

carbocationul de tip neopentilic (Bartlett):



Cationul 38 se ciclizează la o β -lactonă izolabilă. Zwitterionul 14 poate reacționa la polul pozitiv cu nucleofili (de exemplu, cu Br^-), iar la polul negativ poate fi protonat generând produși de reacție aciclici (Cram).

c) *Dimerizarea nitril-oxizilor*. Nitril-oxizii pot forma și dimeri după schema (3), dar de regulă se dimerizează la furoxani, avînd un sistem ciclic de cinci atomi:



Reacția (43) este similară ciclodimerizării dienelor după schema unei reacții Diels-Alder, în care o moleculă funcționează drept d. 1,3, iar cealaltă drept dipolarofilă.

Bibl.: Nenișescu, C. D., *Chimie organică*, vol. 2, ed. VII, Ed. Didactică și Pedagogică, 1974, p. 655; Badea, F., *Mecanisme de reacție în chimia organică*, ed. II, Ed. Științifică, 1975, p. 680; Trost, B. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25, 1 (1986); Pawda, A., (edit.), *1,3-Dipolar Cycloadditions*, vol. 1 și 2, Wiley, 1984.

DISCURI DE RUPERE, discuri subțiri din diverse materiale, montate etanș între flanșe, pe utilaje sau conducte, proiectate să se rupă (spargă) în condiții de presiune și temperatură predeterminate, protejînd astfel echipamentele de creșteri de presiune peste nivelul proiectat. Creșterile de presiune peste presiunea maximă de operare a unui recipient sau a unui sistem, la temperatura de lucru proiectată, se poate datora deflagrațiilor, reacțiilor chimice violente, focului din interior sau din exterior, accidentelor mecanice etc. În scopul asigurării acestei protecții, d. de r. evacuează conținutul aparatelor și sistemelor pe care le protejează, în atmosferă sau în colectoare, la presiunea atmosferică. Ele au avantajul unei simplități inerente, o rezistență la condiții severe de coroziune, înlocuire ușoară, etanșitate perfectă și inerție mică, acționînd prompt la depășirea presiunii. D. de r. au și o capacitate mare de evacuare a gazelor sau lichidelor, o întreținere ușoară și preț scăzut ca investiție, dar mai ales de înlocuire. Mai mult, oricât de deteriorat la calota discului, poate să-l facă, cel mult, să se rupă la o presiune mai mică, devenind astfel sigur și în această situație. D. de r. pot fi folosite singure sau împreună cu supapele de siguranță, ori în combinație cu acestea. Tipul uzual de d. de r. (fig. 1) este compus din discul de tablă subțire, 1, prefornat ca o calotă sferică, garnitura, 2, suportii 3 între care se așază discul și garnitura, cu ajutorul a patru șuruburi 4. Acest ansamblu se așază între două flanșe (fig. 2). În afara acestui montaj obișnuit, pentru d. de r. cu diametrul pînă la 25 mm inclusiv, se pot face montaje ca cel prezentat în fig. 3, a sau între flanșe, așezată pe un scaun conic al suportului de preasamblare (fig. 3, b). Aceste discuri se montează cu

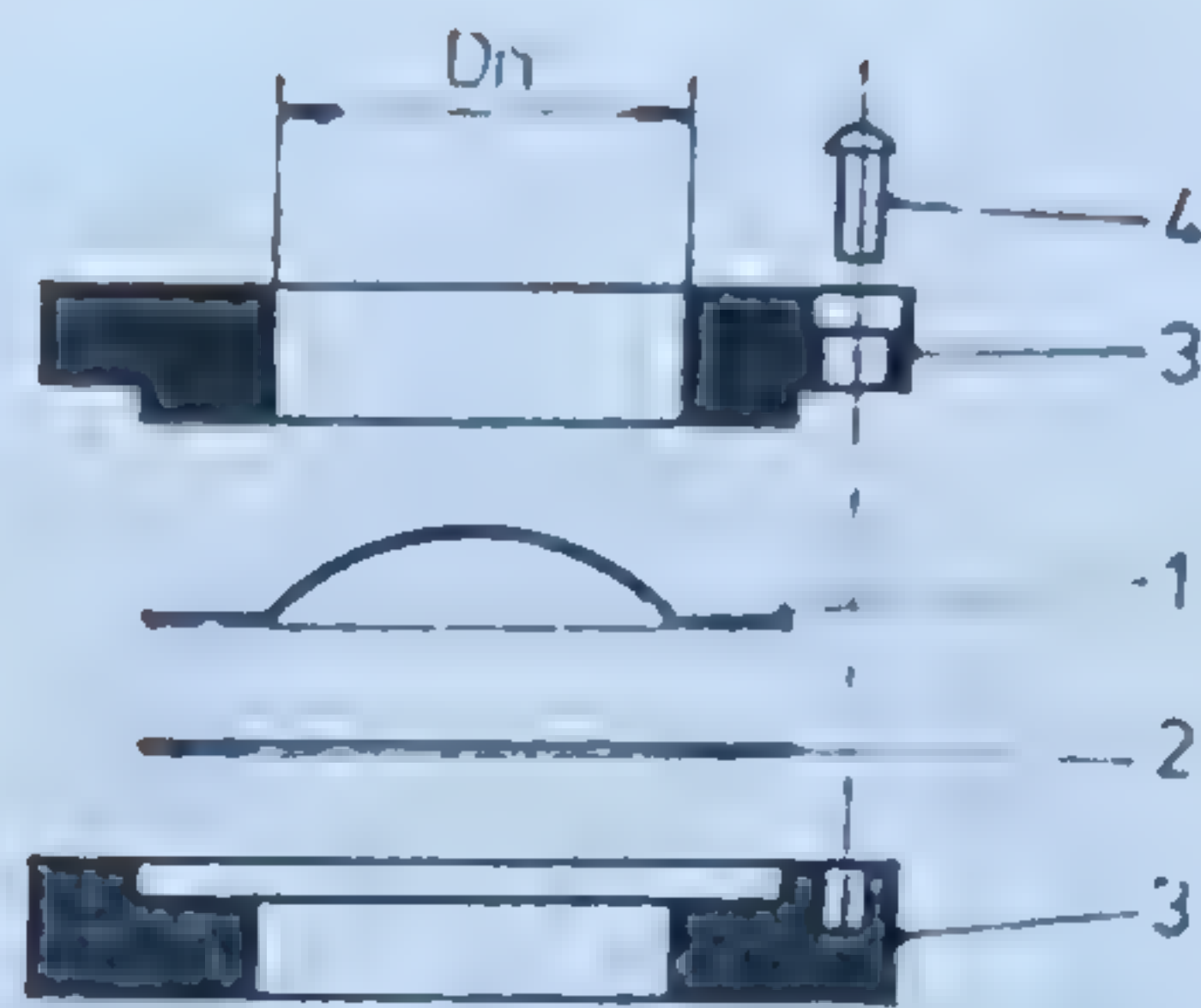


Fig. 1. Părțile componente ale unui ansamblu de disc de rupere:

1 — discul de rupere; 2 — garnitură; 3 — suportii inferior și superior; 4 — șuruburile de fixare.

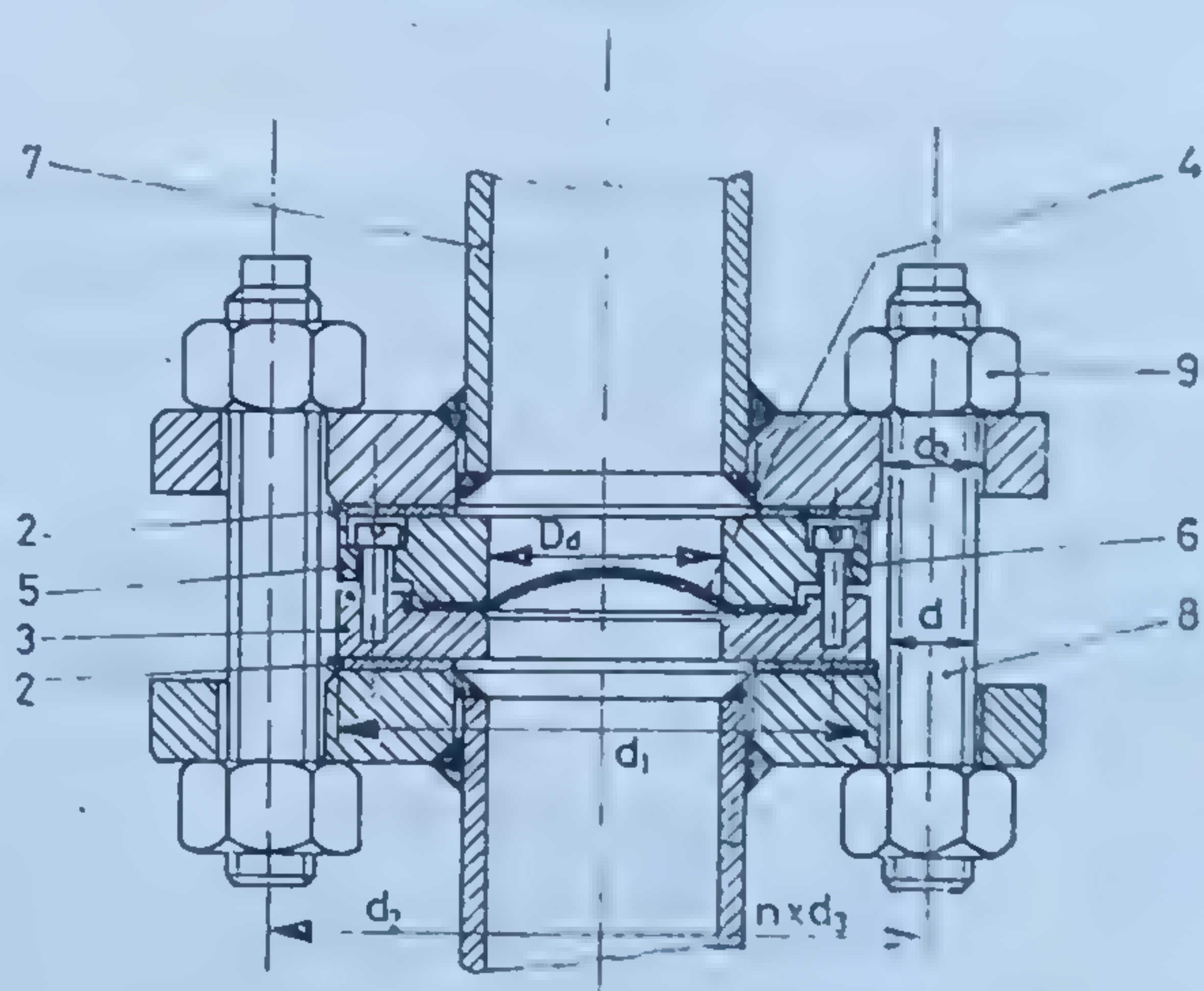


Fig. 2. Montajul discurilor de rupere între flanșe plate: 1 — racord (montat pe aparat); 2 — garnituri; 3 — inel de etanșare; 4 — discul de rupere; 5 — inel de stringere; 6 — șurub; 7 — racord (montat pe conducta de evacuare); 8 — prezon M „d” x...; 9 — piuliță. Diametrul nominal de lucru al discului de rupere D poate avea valori diferite față de cota nominală cu ± 5 mm.

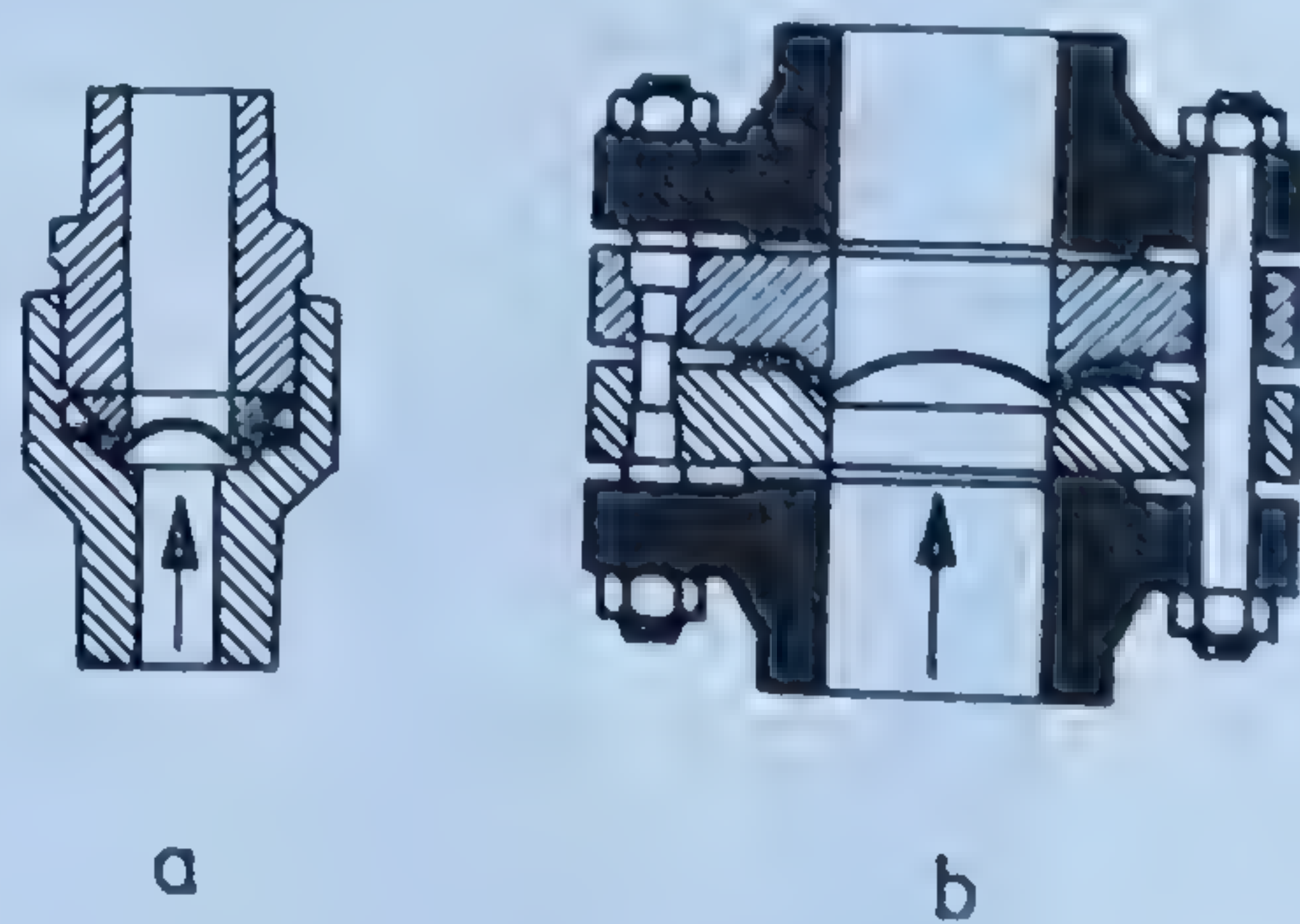


Fig. 3. Montajul discurilor de rupere între suportii conici: a — prin înșurubare; b — cu flanșe.

partea concavă împotriva direcției de curgere a fluidului. Dacă există situații în care utilajul protejat de disc la suprapresiune are perioade în care ajunge și la vacuum, atunci sub d. de r. se așază alt disc de protecție cu găuri mici pe o circumferință în centru și pe alta la margine, cu tăieturi străpunso între ele, ca niște raze, ca să se poată rupe ușor, fără rezistență la presiune dinspre partea convexă

(fig. 4). În acest fel d. de r. este protejat să nu-și schimbe convexitatea cînd spre interior, cînd spre exterior, și să se rupă. Alteori discul de protecție este găurit pe toată supra-

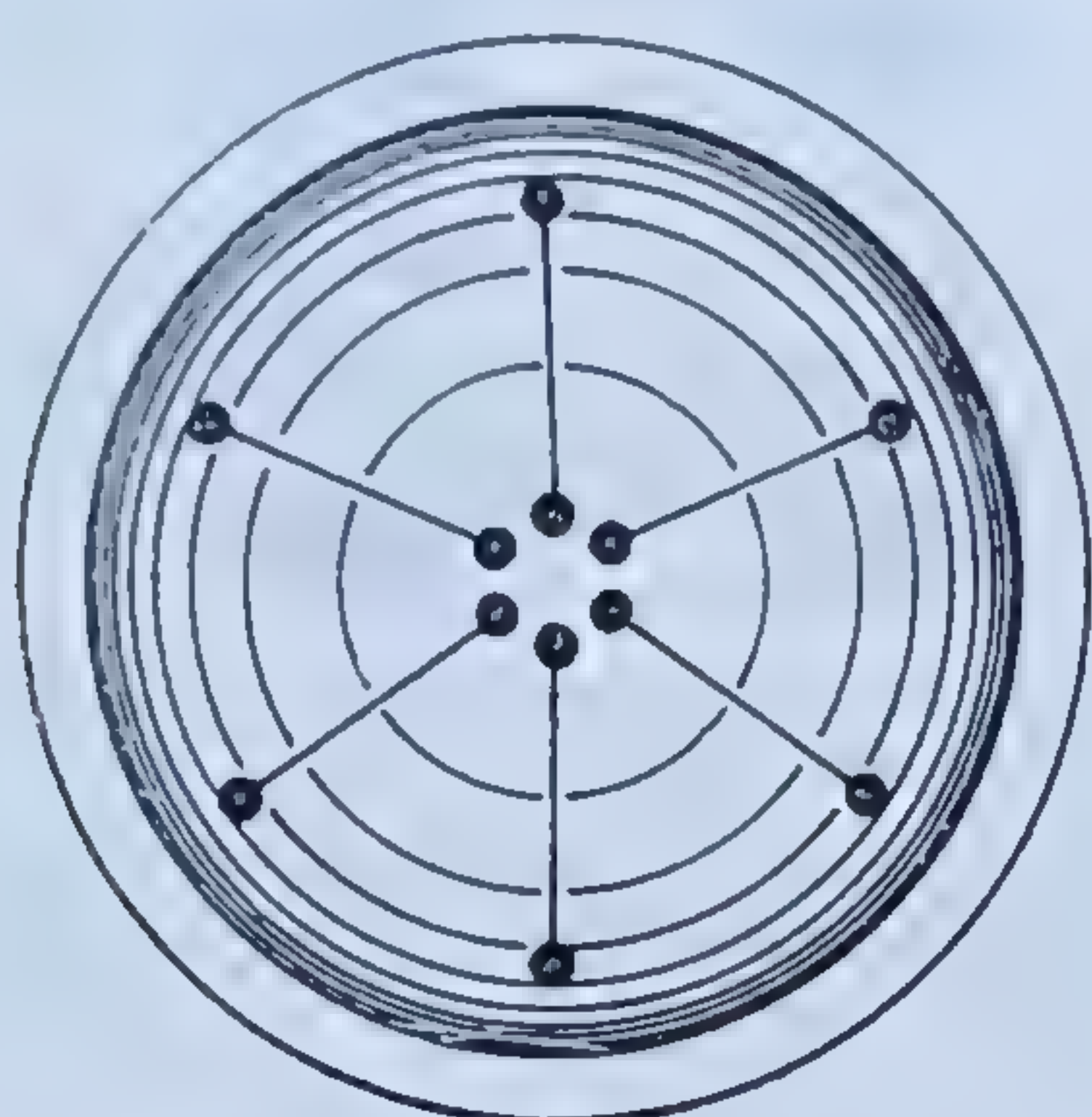


Fig. 4. Suport de protecție la vid, așezat sub discul convex.

fața, cu găuri de cîțiva milimetri, peste care se așază d. de r. Acesta nu se distinge nici cînd discul se rupe la suprapresiune. Dacă d. de r. este supus acțiunii corosive a substanțelor din interiorul recipientului (reactorului, conductelor etc.) pe care este montat și materialul din care este confecționat discul este nerezistent, atunci acesta se protejează cu o folie din material plastic, de obicei din teflon, pe partea care vine în contact cu mediul de lucru, formînd așa-numitele discuri de rupere compuse. Uneori protecția se mai poate face și cu rășini epoxi sau vopsele. Alteori discul din materialul de bază, rezistent pînă la presiunea prescriasă, se acoperă cu una sau mai multe folii metalice foarte subțiri, din nichel, plumb, aluminiu sau platină, după mediul împotriva căruia trebuie protejat. Există și d. de r. care se montează cu partea convexă spre interior. La depășirea presiunii prestabilite, discul se deformează spre exterior; pentru a se rupe, se montează un cuțit în cruce în interiorul flanșei exterioare, care taie discul. Pentru alegerea d. de r. este necesar să se calculeze diametrul discului, D_d , respectiv să se determine capacitatea de descărcare, funcție de caracteristicile mediului, de tempe-

ratura și presiunea de rupere, de suprapresiunea pe care este capabil s-o suporte recipientul la descărcare, apoi să se aleagă protecția la coroziune, funcție de temperatura de lucru și de agresivitatea mediului și în sfîrșit materialul de construcție al discului și grosimea foliei. Calculul suprafeței de depresurizare, S_d , respectiv diametrul D_d pentru recipientele de formă compactă, la care raportul κ între cea mai mare dimensiune și cea mai mică dimensiune nu depășește 3, propagarea exploziei se face după modelul undelor sferice. Suprafața necesară depresurizării, pentru o anumită creștere a presiunii, se exprimă după raportul dintre secțiunea recipientului din planul suprafeței de depresurizare și suprafața de depresurizare necesară. Există însă o strînsă dependență între suprafața necesară depresurizării și caracteristicile de ardere ale amestecului din recipient. În mod asemănător, există ecuații de calcul al suprafeței de depresurizare la explozii și pentru vase alungite, ($6 < \kappa < 30$), ca și pentru aparate cu $\kappa > 30$. Metodele rapide de determinare a suprafeței de depresurizare la explozii în gaze sau în pulberi, folosesc nomogramele, construite funcție de caracteristicile gazului și ale recipientului, K_G , P_A , P_{red} , și volumul V al utilajului. K_G este o constantă a gazului obținută cu ajutorul ecuației:

$$K_G = \left(\frac{dp}{d\tau} \right)_{max} \cdot V^{1/3}, \text{ bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

În care: $\left(\frac{dp}{d\tau} \right)_{max}$ reprezintă cea mai mare creștere a presiunii funcție de timp. În cazul unui amestec exploziv de pulbere constanta se notează cu K_P ; P_A — presiunea de acționare, respectiv de rupere a discului, iar P_{red} — presiunea de explozie redusă, mai mare decît P_A , dar mult mai mică decît presiunea maximă de explozie ce se poate atinge la desfășurarea sa normală. În fig. 5 este prezentată o asemenea nomogramă pentru gaz metan și gaze naturale cu $K_G = 55 \text{ bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Din nomogramă reiese că, dacă diferența între $P_{red} - P_A$ este mare (adică atunci cînd recipientul are încă o rezistență mecanică bună și la presiuni mai mari decît cea de rupere a discului), secțiunea de depresurizare este mică, și invers. Asemenea nomograme se construiesc și pentru pulberi. Pentru dimensionarea secțiunii de evacuare, pentru

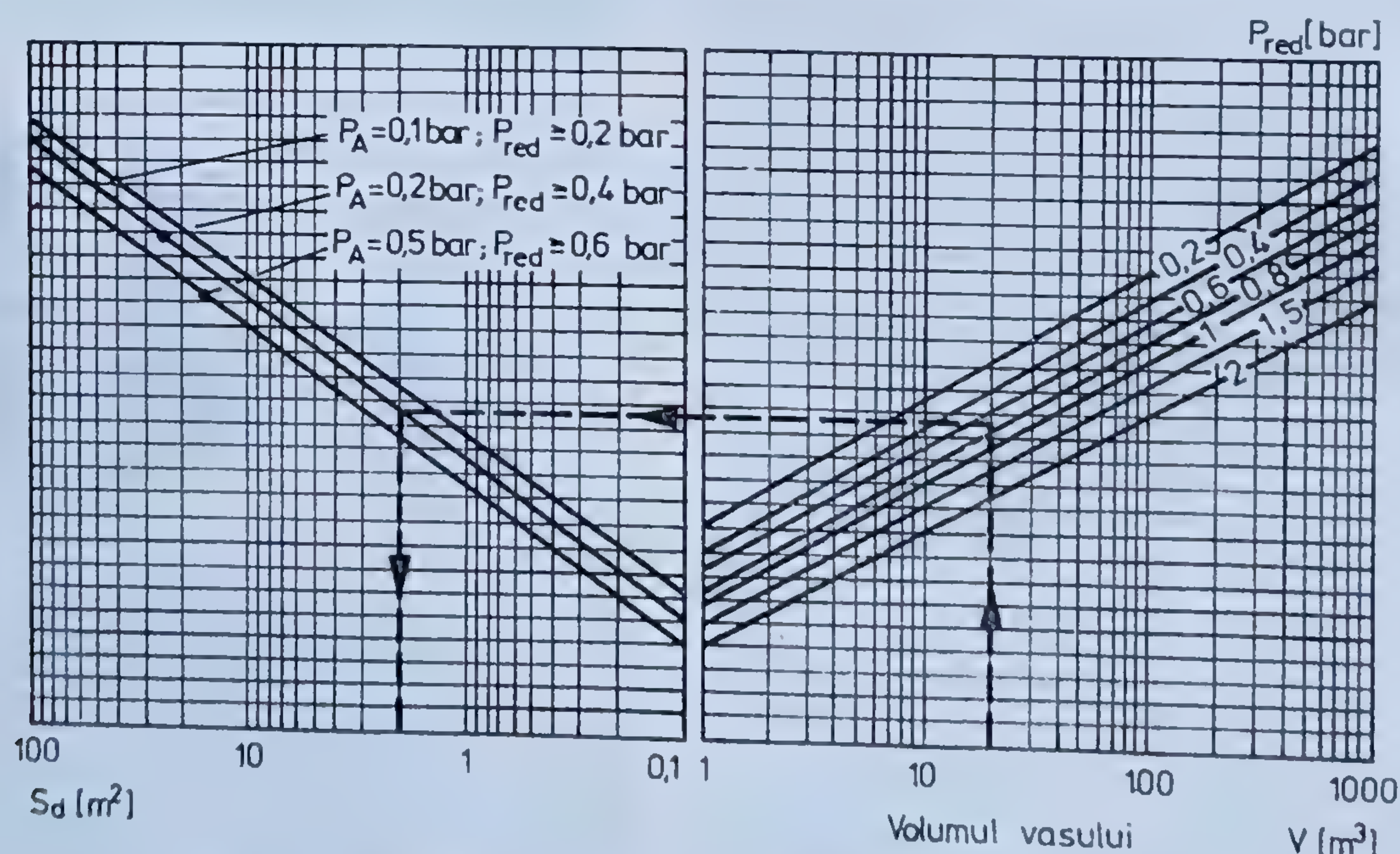


Fig. 5. Nomogramă pentru calculul secțiunii de depresurizare S_d , pentru gaz metan și gaze naturale cu $K_G = 55 \text{ bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ aprindere fără turbulență cu sursă de aprindere slabă.

recipiente sau sisteme de conducte care trebuie protejate la suprapresiune, se folosesc diverse relații de calcul, ca de exemplu:

$$S_d = 0,001961 \frac{Q_m \sqrt{\frac{RTZ}{M}}}{\psi C_d P_A} \quad (1)$$

În care: Q_m reprezintă debitul gravimetric de evacuat, kg/h; R —constanta universală a gazelor, 8314,3 Nm/mol K, K fiind temperatura absolută a mediului din recipient, iar t , °C — temperatura la locul de amplasare a discului; Z — factorul de corecție a gazelor reale; M — masa moleculară, kg/mol; ψ — o funcție de curgere; C_d — constanta de descărcare, cu valoarea 0,60 — 0,62 și P_A — presiunea de rupere a discului, bar abs. În fig. 6 este construită o nomogramă pe baza relației (1), cu ajutorul căreia s-a găsit $D_d = 50$ mm pentru datele din exemplul de pe nomogramă. Asemenea formule și nomograme se găsesc și pentru lichide:

$$S_d = 0,6211 \frac{Q_m}{C_d \sqrt{\frac{\Delta p}{v_s}}} \quad (2)$$

În care Δp este presiunea diferențială la trecerea prin orificiul d. de r. și v_s — volumul specific, în m³/kg. Cu ajutorul nomogramei prezentate în fig. 7 se poate calcula repede și ușor

diametrul d. de r. Capacitatea de descărcare a d. de r., folosite ca aparate primare de evacuare, trebuie să fie suficientă pentru a îndepărta cantitatea maximă de fluid generată (la explozie de exemplu) sau adăugată, astfel încât să se poată preveni depășirea presiunii P_{red} , de cele mai multe ori mai mare cu 10% decât presiunea maximă de lucru. O altă ecuație de calcul a capacității de descărcare este

$$Q_m = C C_d S_d P \sqrt{M/T} \quad (3)$$

În care constanta C este funcție de raportul C_p/C_v . Pentru $C_p/C_v = 1$, $C = 2,39$; $C_p/C_v = 1,1$, $C = 2,49$; $C_p/C_v = 1,2$ — $C = 2,50$; $C_p/C_v = 1,3$ — $C = 2,63$; $C_p/C_v = 1,4$ — $C = 2,70$; — $C_p/C_v = 1,5$ — $C = 2,76$; $C_p/C_v = 1,6$ — $C = 2,83$; P este presiunea recipientului, bar; Q_m , kg/h. Pentru abur saturat, relația (3) se poate simplifica la:

$$Q_m = 0,535 C_d S_d P \quad (4)$$

Uneori capacitatea de descărcare este dată în kg/h aer la 20° C; se calculează cu coeficientul de descărcare $C_d = 0,6$ cu ajutorul ecuației:

$$Q_{m_{aer}} = 0,85 C_d S_d P \quad (5)$$

În care S_d are valori exprimate în mm² și P în bar abs. Pentru a putea trece de la debitul de aer la cel de vapori sau la cel al unui gaz oarecare și la altă temperatură decât 293 K,

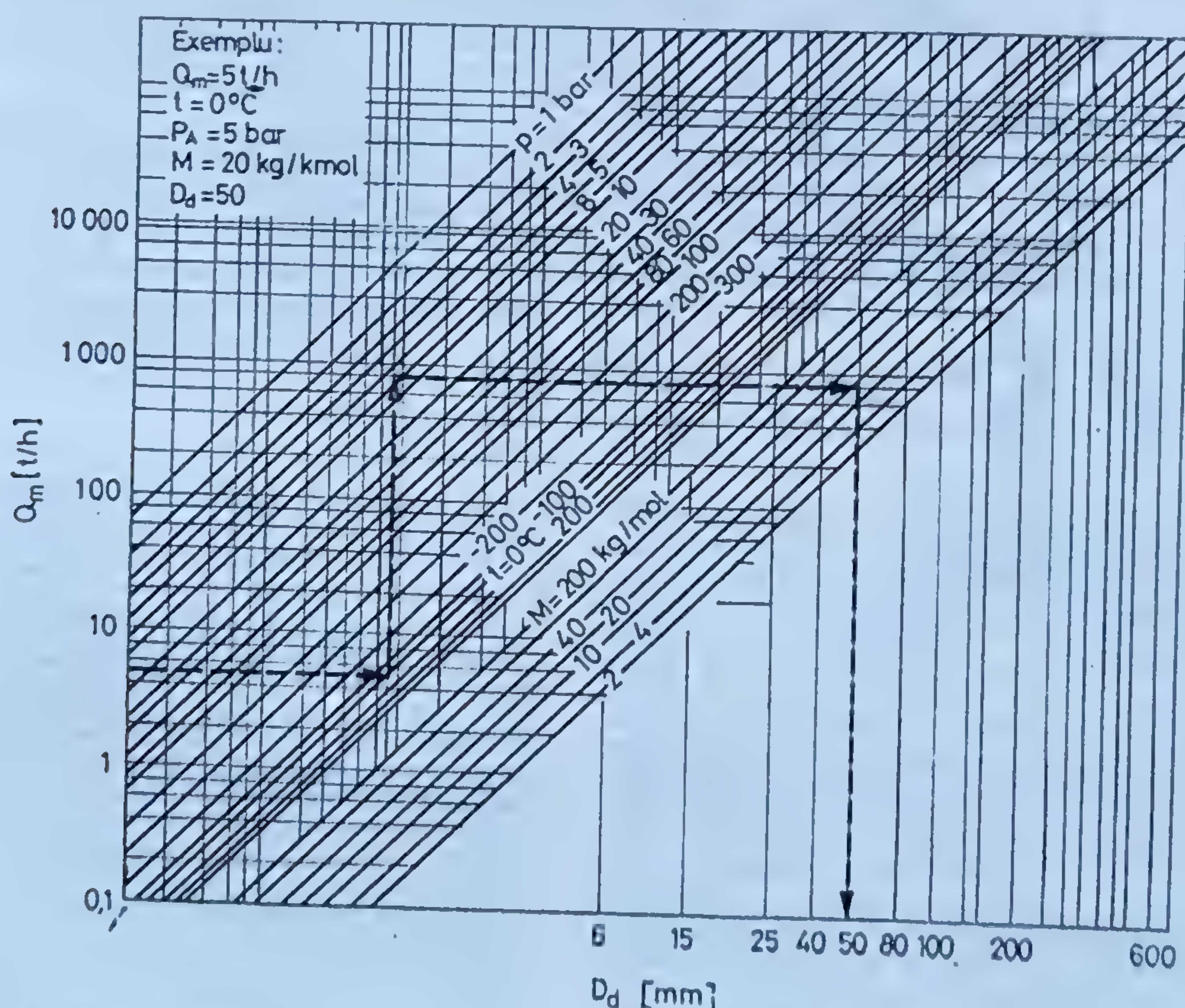


Fig. 6. Nomogramă pentru calculul rapid al diametrului de depresurizare, D_d , pentru gaze și vapori (după AD Merkblatt A₁).

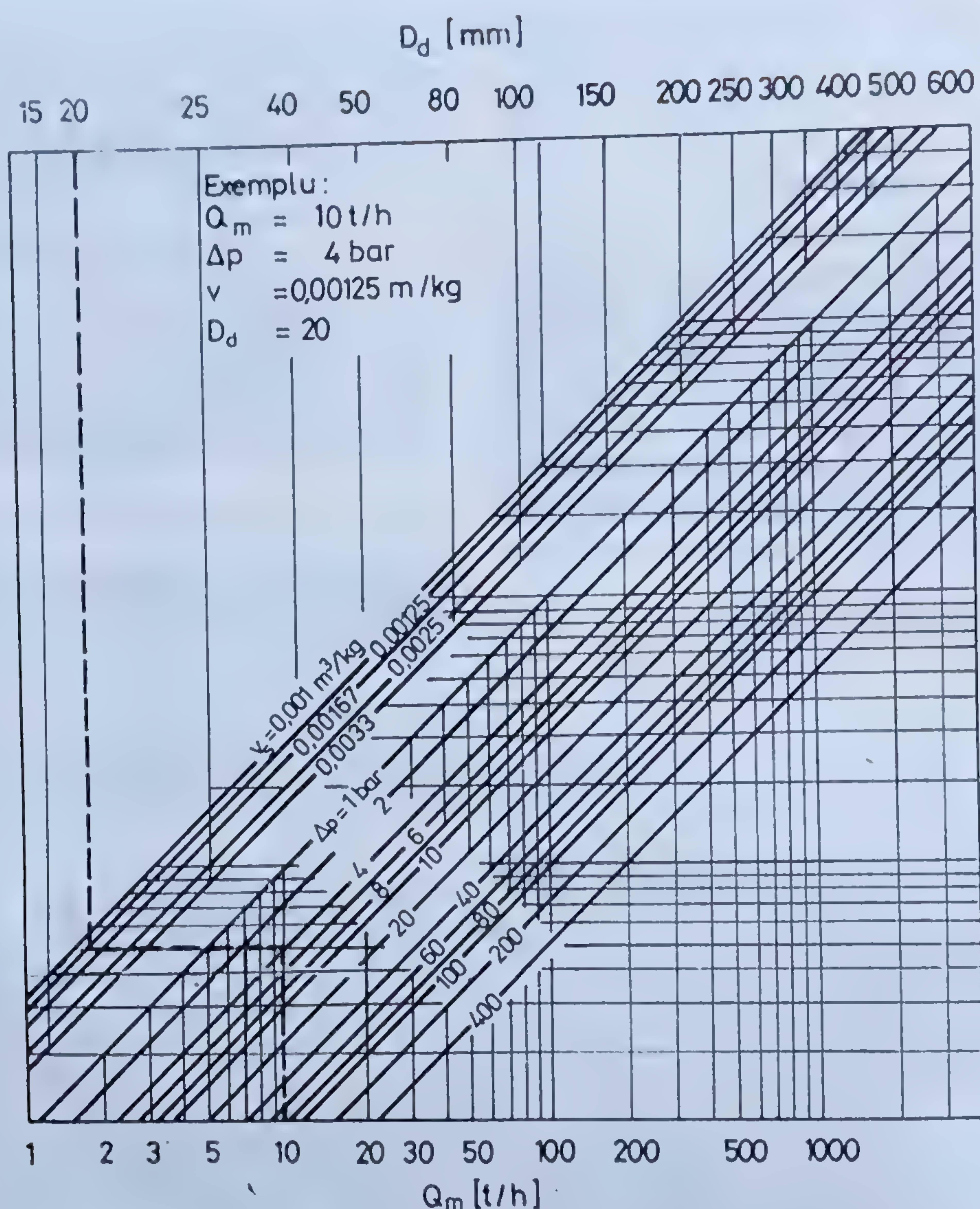


Fig. 7. Nomogramă pentru calculul diametrului de depresurizare D_d , pentru lichide (AD Merkblatt A_1).

valoarea obținută cu ecuația (5) se înmulțește cu: $3,18\sqrt{M/T}$. Ca materiale de construcție pentru discurile de rupere, se folosesc: pentru temperaturi până la 100°C , aluminiul (dar numai pentru presiuni mici), până la 120°C , cuprul, până la 180°C , grafitul, până la 450°C , nichelul, în medii oxidante până la temperaturi de $250 \dots 300^\circ\text{C}$, tantalul și platina. Se mai folosesc oțelurile inoxidabile, monelul, argintul, masele plastice, sticla ș.a. Uneori, deasupra d. de r. se montează un fir de cupru subțire, prin care trece un curent slab. La spargerea discului, circuitul se întrerupe prin ruperea firului și se dă alarma la tablou. În general, ruperea discului produce un zgomot specific exploziei care se aude, nefiind nevoie de semnalizare în toate cazurile. Stabilirea grosimii discului, z , funcție de D_d și P_A se poate face cu ajutorul nomogramei prezentate în fig. 8. Se ține apoi seama de temperatura discului în regim normal de lucru. Cu creșterea temperaturii de lucru, rezistența la rupere a materialului scade. Din această cauză este necesară o corecție a grosimii discului, conform datelor prezentate în fig. 9. D. de r. se testează și se marchează, ca orice utilaj care funcționează la presiune,

astfel: materialul de confecționare, presiunea de rupere la temperatura de operare, sensul de curgere, norma sau standardul după care s-a construit etc. și se certifică de organisme de stat (ISCIR). Se testează mai întâi foaia de tablă din care se confecționează discul și apoi discurile. Acestea se testează pe bancul de probă, cel puțin 2 bucăți din loturi sub 10 bucăți, 3 bucăți din loturi de 10–15, 8 bucăți din loturi de 101–250 etc. Se admite o toleranță de $\pm 5-10\%$ față de presiunea de rupere pentru care au fost construite. Montarea d. de r. se face în locurile prevăzute în proiectul tehnologic, uneori fiind necesară o conductă de dirijare a fluxului de ieșire, astfel ca să nu pună în pericol personalul de operare sau aparatele vecine. Această conductă de ieșire trebuie să fie cât mai scurtă, altfel de la lungimi de $30 \times D_d$ se iau în calcul separat la dimensionarea discului, prin rezistența întâmpinată de gaz la curgere. Este necesar de asemenea, ca amplasarea d. de r. să se facă în locuri ușor accesibile, pentru înlocuiri, dar în poziție adecvată pentru a evita depunerile pe suprafața interioară. O atenție specială trebuie acordată cazurilor speciale de evacuare în atmosferă a gazelor

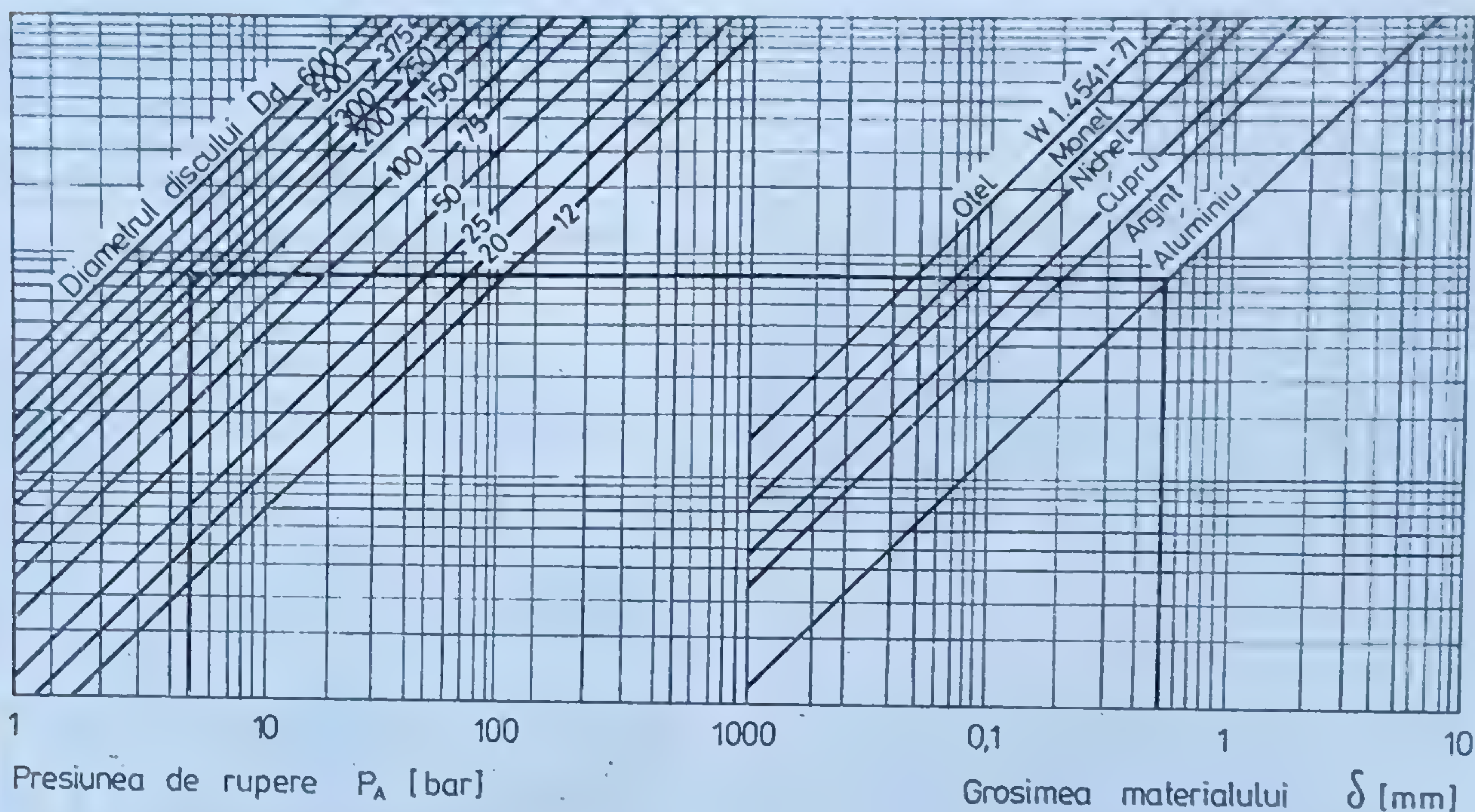


Fig. 8. Nomogramă pentru stabilirea grosimii δ a discului de rupere, funcție de diametrul D_d și presiunea P_A , pentru materialele cele mai uzuale.

combustibile și/sau toxice, care se pot aprinde sau contamina zona. Avînd o viață limitată și fiind supuse acțiunii corosive a mediului de lucru, discurile trebuie înlocuite la intervalele prestabilite. D. de r. se pot monta și împreună cu supapele de siguranță. Asigurînd o etanșeitate perfectă, discurile se montează înaintea supapelor. La depășirea presiunii de regim, discul se rupe, apoi se deschide și supapa de siguranță (fig. 10).

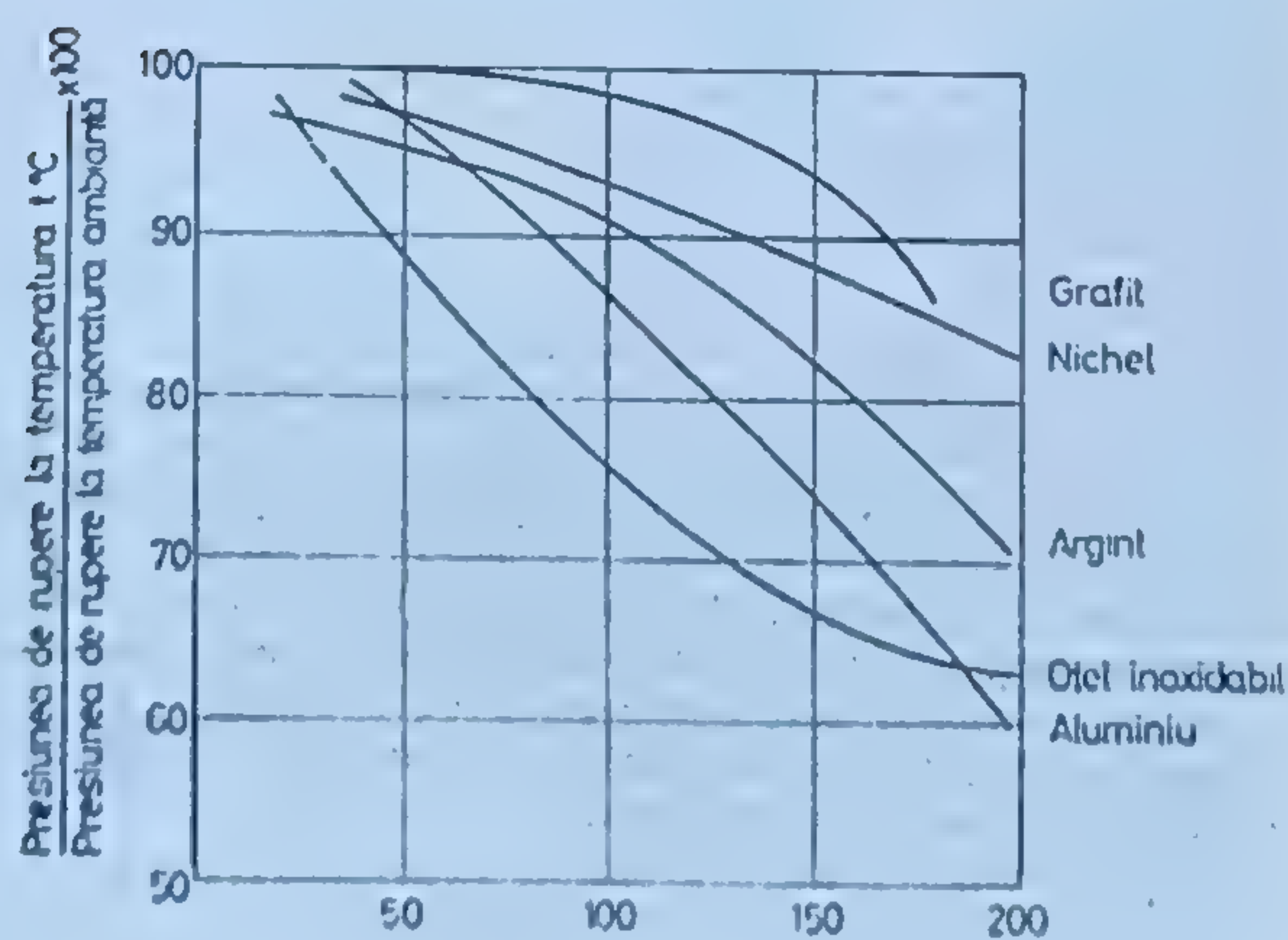


Fig. 9. Influența temperaturii asupra rezistenței la rupere a unor materiale folosite la construcția discurilor de rupere.

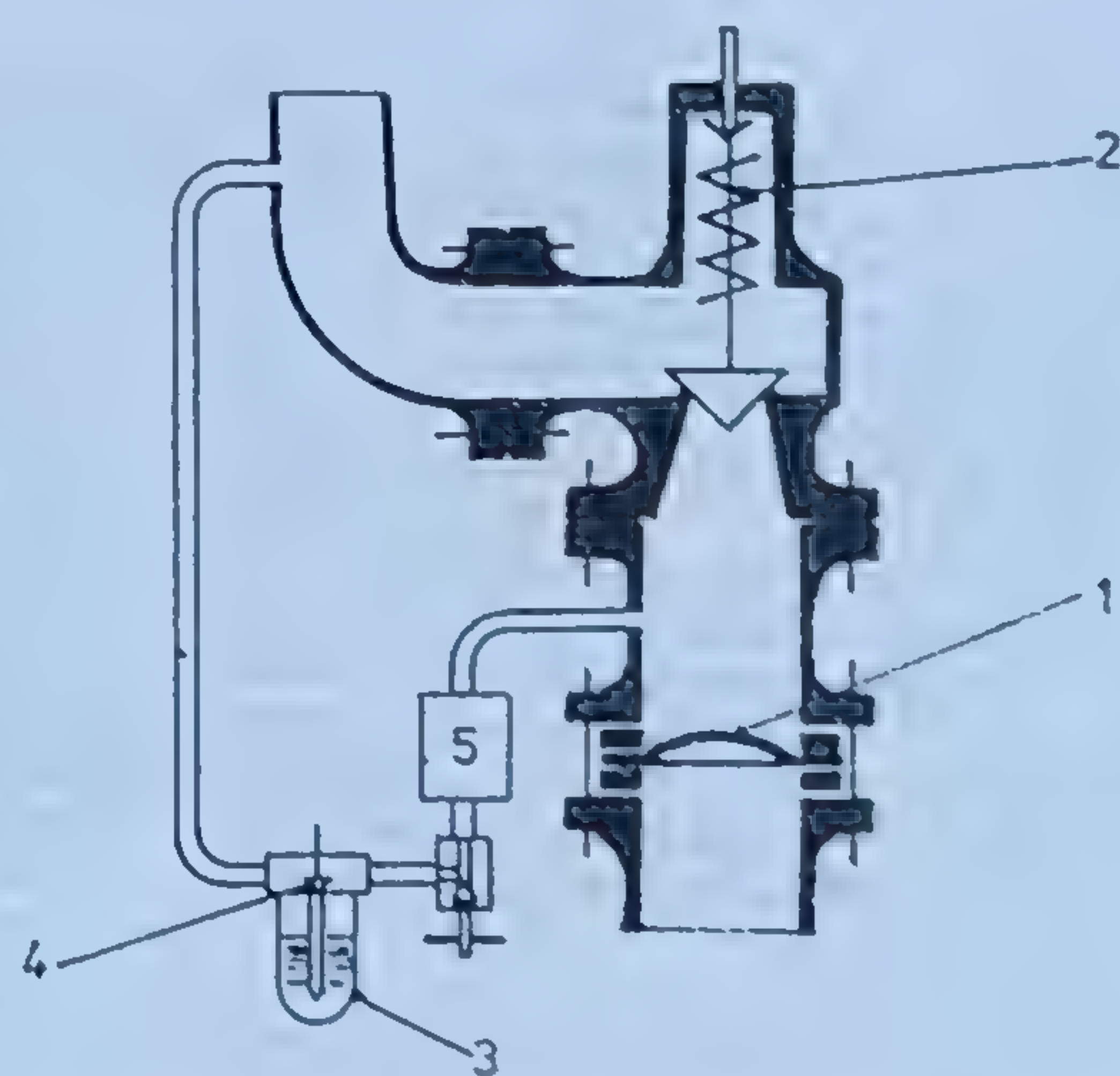


Fig. 10. Disc de rupere montat înaintea supapei de siguranță cu barbotor pentru controlul scăpărilor:
1 — disc de rupere; 2 — supapa de siguranță; 3 — barbotor;
4 — ventil cu ac; 5 — vas de expansiune.

Bibl.: Sempell, Albert, Rheinische Armaturen und Maschinenfabrik, 4050 Mönchengladbach, B.R.D.; British Standard, 2015, dec. 1974; Kishikawa Special Valve Co. Ltd. Tokyo. Rupture disc; VDI Richtlinien, nr. 3673; Normă tehnică de ramură. Membrane de siguranță. Condiții generale, prescripții de calcul, tipizare, 1980; Cârloganu, C., Combustii rapide în gaze și pulberi, Ed. Tehnică, București, 1986.

DISLOCAȚII

DISLOCAȚII, defecte liniare ale structurii cristaline ce se formează în procesele de creștere sau de deformare plastică a cristalelor. Potrivit rezultatelor teoriei elasticității cristalelor, tensiunea critică de forfecare trebuie să aibă valori apropiate de cele ale modulului de forfecare. Experiența arată însă că valorile tensiunii critice de forfecare a cristalelor sînt inferioare valorilor modulului de forfecare, diferențele variînd între unu și patru ordine de mărime. Astfel, pentru monocristalele de staniu, valorile modulului de forfecare și tensiunii critice de forfecare sînt $1,9 \cdot 10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ și, respectiv $1,3 \cdot 10^7 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$. În cazul oțelului nichel-crom, valoarea tensiunii critice de forfecare ($1,2 \cdot 10^{10} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$) este mai apropiată de valoarea modulului de forfecare ($8 \cdot 10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$). Rezultatele experimentale semnalate pot fi interpretate prin raportarea lor la deplasarea d , ca defecte liniare ale rețelei cristaline. Aceste defecte reprezintă perturbări ale unui sau mai multor plane reticulare în direcțiile de densitate atomică maximă. Se cunosc două tipuri principale (limită) de d , și anume d . liniare (marginale), sau d . Taylor-Orowan, și d . elicoidale.

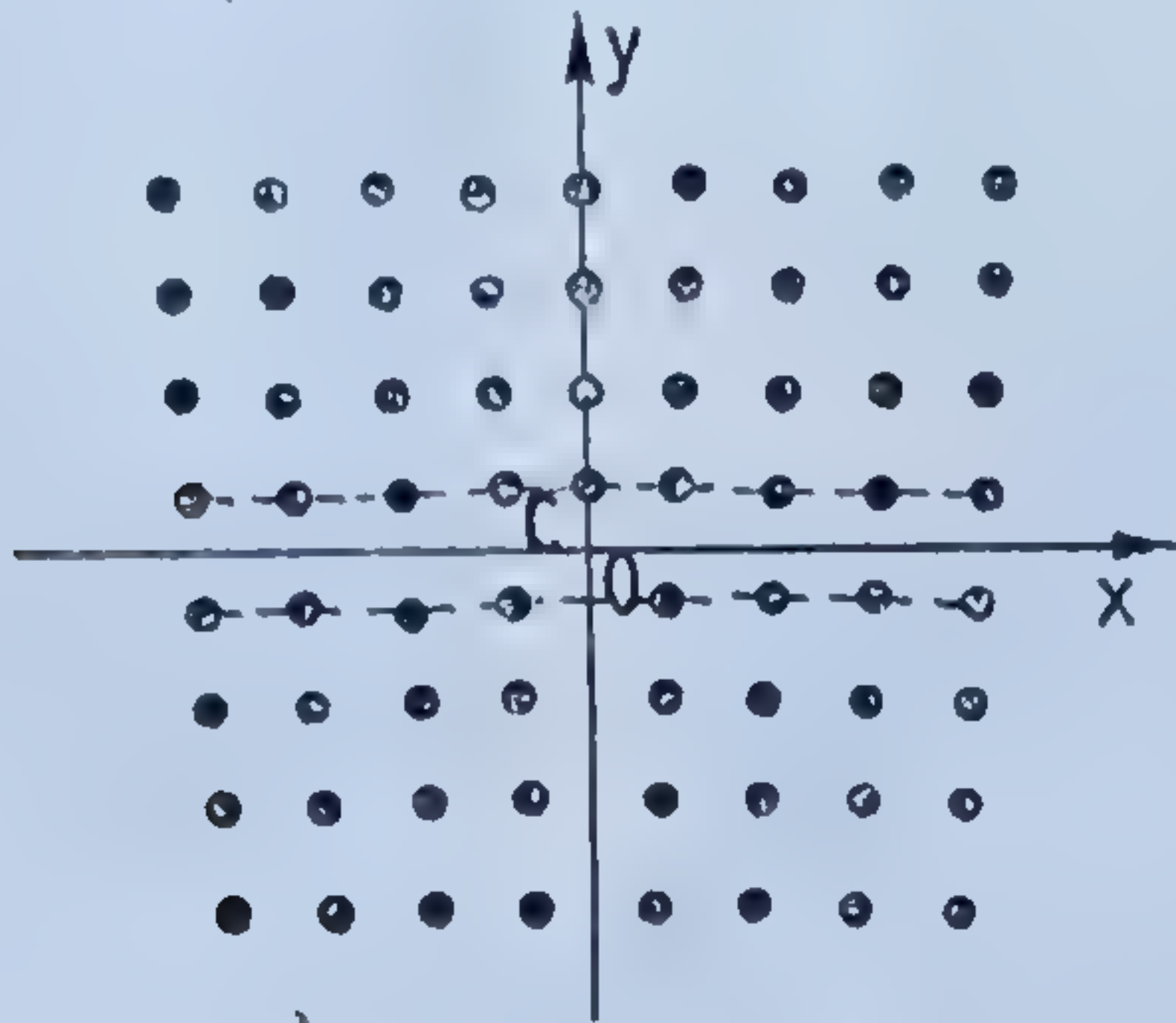


Fig. 1. Representarea schematică plană a unei dislocații liniare.

— **D. liniară** este o perturbare a rețelei cristaline, caracterizată prin apariția unui plan atomic suplimentar. În fig. 1 se redă schema unui asemenea d . dintr-un cristal cu simetrie cubică. Linia marginală a planului suplimentar ce se proiectează în punctul C poartă numele de linie a d . Se observă că în apropierea liniei d . au loc comprimări (în partea superioară a figurii) și extensiuni (în partea inferioară a figurii) ale rețelei cristaline. În asemenea condiții planul redat schematic prin dreapta OX devine un plan de alunecare, d . putînd să se propage cu ușurință în acest plan. Dacă planul atomic suplimentar se formează deasupra planului de alunecare, d . liniară poartă numele de d . pozitivă, iar dacă planul atomic suplimentar se formează sub planul de alunecare, d . liniară poartă numele de d . negativă. Posibilitatea de deplasare relativ ușoară a d . în planul de alunecare este responsabilă de valorile reduse ale tensiunii critice de forfecare înainte semnalate.

— **D. elicoidală** poate fi considerată ca provenind dintr-un cristal perfect, asupra căruia s-au operat următoarele modificări:

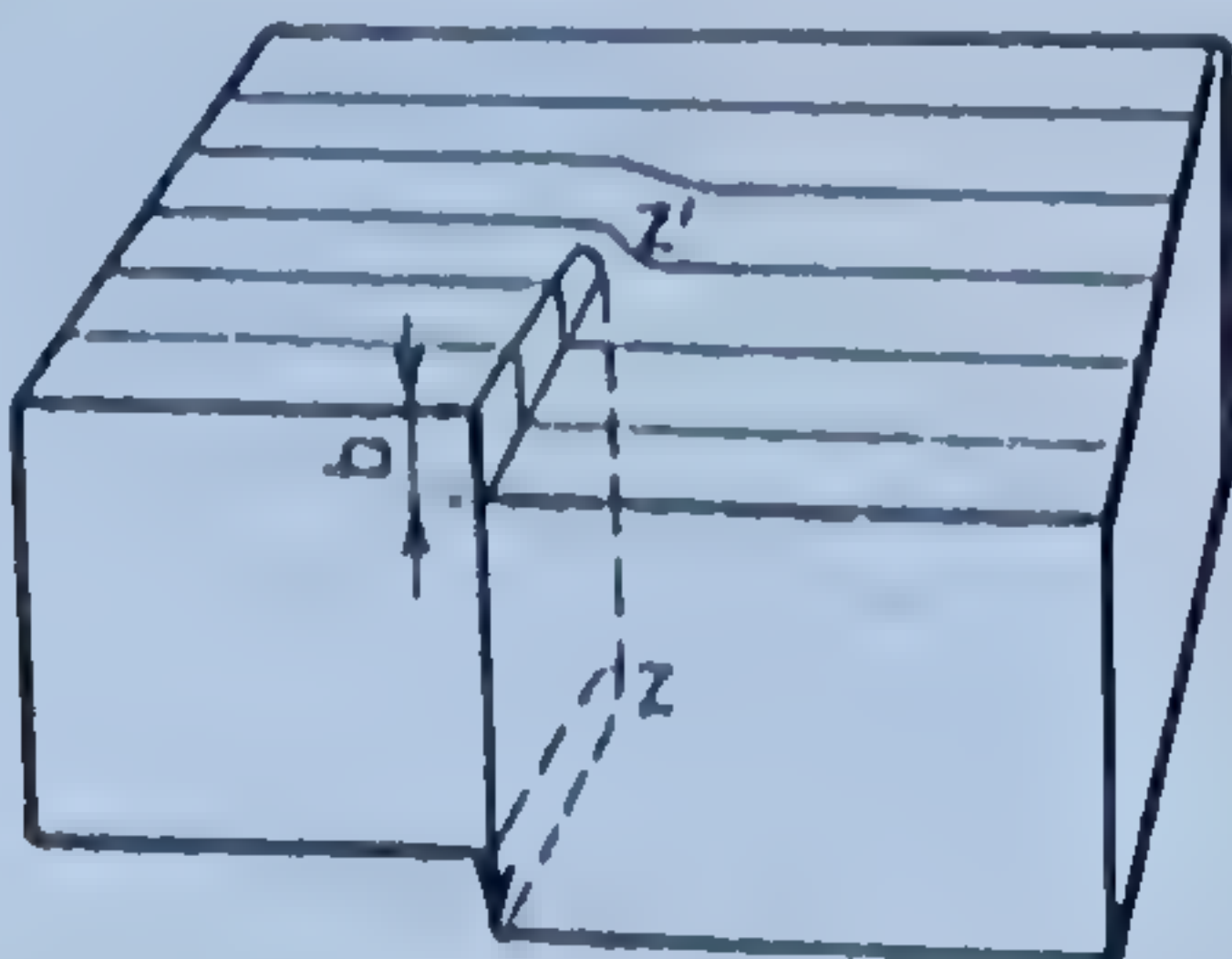


Fig. 2. Representarea schematică a unei dislocații elicoidale.

- secționarea cristalului pînă la o anumită adîncime;
 - deplasarea unei porțiuni din cristalul secționat față de cealaltă, astfel încît treapta apărută la suprafață să aibă înălțimea egală cu perioada rețelei;
 - reunirea celor două fragmente tăiate ale cristalului.
- Linia d . elicoidală astfel apărută este reprezentată de dreapta ZZ' . Planele cristaline corespunzătoare cristalului perfect se deformează devenind suprafețe elicoidale, caracterizate de următoarea ecuație în coordonate polare:

$$Z = \frac{b\theta}{2\pi} \quad (1)$$

În care Z reprezintă deplasarea unui atom față de poziția normală. Deplasarea crește cu cantitatea b pentru modificarea unghiului θ (măsurat în raport cu o axă perpendiculară pe d .) cu 2π .

Vectorul Burgers. Din punct de vedere cantitativ, o d . se caracterizează prin vectorul Burgers a cărui lungime și direcție redau, respectiv tăria și orientarea acestei imperfecțiuni a rețelei cristaline. Pentru definirea vectorului Burgers se consideră un ciclu ce include un număr de atomi în cristalul real, deformat. Acesta este reprezentat printr-o linie frîntă închisă care pornește dintr-o corpusculă nodală, reunește un număr de alte corpuscule nodale și revine la corpuscula nodală inițială. Un asemenea ciclu poartă numele de contur Burgers. În cazul cînd conturul Burgers în cristalul real a inclus una sau mai multe linii de d ., imitarea acestuia în cristalul perfect conduce la o linie frîntă care nu se închide. Vectorul necesar pentru a închide conturul se numește vector Burgers. Întrucît vectorul Burgers unește două noduri reticulare, urmează că acesta este un vector al rețelei directe. Dacă mai multe linii de d . se reunesc într-una singură, vectorul Burgers al d . rezultate este egal cu suma vectorilor Burgers ai d . reunite. Vectorul Burgers al d . elicoidale, descrisă anterior, are valoarea b (relația (1)).

Energia d . Considerînd modelul unei pături cilindrice dintr-un cristal ce conține o d . elicoidală, astfel încît linia d . să coincidă cu axa cilindrului (fig. 3), să definim energia

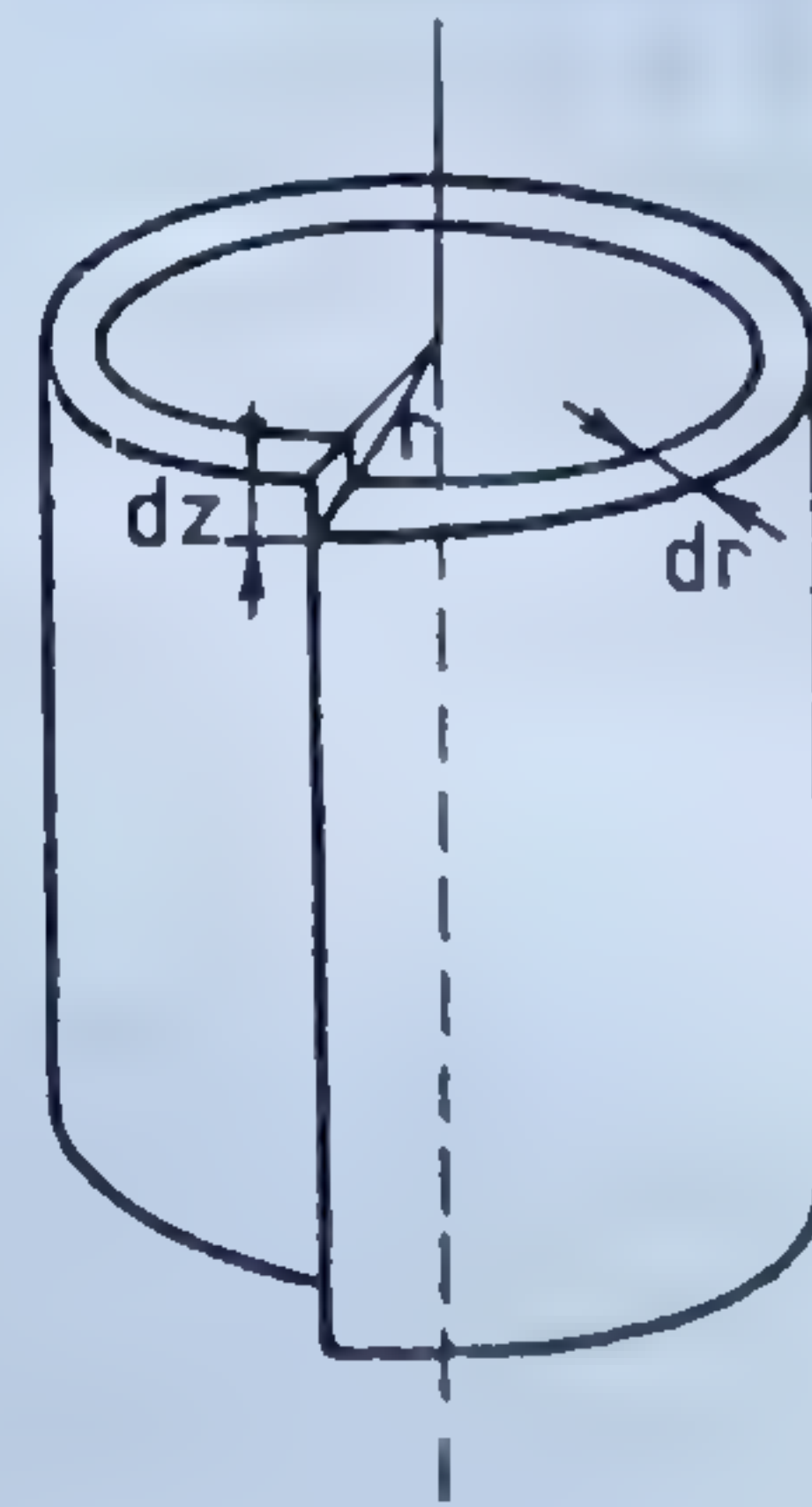


Fig. 3. Schiță pentru calculul energiei dislocației elicoidale.

d ., E_D , ca lucrul forței aplicate pe suprafața secțiunii, într-un cristal perfect, necesar pentru deplasarea părților secționate la distanța b una față de cealaltă. Dacă se notează cu F forța mijlocie pe unitatea de suprafață a secțiunii și cu dA elementul de suprafață al secțiunii, atunci:

$$E_D = \int_A F \cdot b dA \quad (2)$$

unde literele aldine desemnează mărimi vectoriale de modul egal cu mărimile respective notate cu litere normale. Pătura

cilindrică poate fi desfășurată sub forma unei plăci paralelipipedice. În asemenea condiții problema evaluării energiei d . se reduce la problema evaluării energiei de deformare prin forfecare a plăcii. Notînd cu σ forța de forfecare pe unitatea de suprafață, legea lui Hooke poate fi scrisă sub forma:

$$\sigma = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (3)$$

În care G reprezintă modulul de forfecare. Considerînd că forța mijlocie F este egală cu jumătatea tensiunii de forfecare rezultă:

$$F = \frac{Gb}{4\pi r} \quad (4)$$

Introducînd acest rezultat în relația (2) se obține:

$$E_D = \int_A \frac{Gb^2}{4\pi r} dA \quad (5)$$

Ținînd seama că $dA = dzdr$, pentru o d . elicoidală avînd lungimea liniei de d . egală cu l , relația (5) conduce la:

$$E_D = \int_0^l \int_{r_0}^1 \frac{Gb^2}{4\pi r} dzdr \quad (6)$$

sau operînd integrarea:

$$E_D = \frac{Gb^2 l}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0} \quad (7)$$

Avînd în vedere că în cazul unei repartizări haotice a d . interacția lor conduce la compensarea deformărilor elastice pentru distanțe ce depășesc distanța dintre d . (aproximativ 10^4 distanțe interatomice) și ținînd seama de dimensiunile finite ale atomilor ($r_0 \approx$ una sau două distanțe interatomice),

urmează ca $\frac{r_1}{r_0} = 5 \cdot 10^3$. Pentru $b \approx 2,5 \text{ \AA}$ și $G = 10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$,

aplicarea formulei (7) conduce la $E_D \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ J}$ pentru o d . elicoidală avînd lungimea de 1 m. Valorile energiei d . calculate cu ajutorul formulei (6), pentru lungimi egale cu o distanță interatomică de-a lungul liniei de d . variază între 3 și 10 eV. Calculul energiei d . liniare conduce la valori cu același ordin de mărime. Densitatea d . se definește ca numărul liniilor de d . ce intersectează unitatea de suprafață în interiorul cristalului. Pentru determinarea densității d . se utilizează datele referitoare la energia acumulată de către corpurile solide în urma prelucrării la rece. Efectele termice maxime care se înregistrează în urma deformării unor cristale metalice, prin prelucrarea lor la rece, au valori situate în jurul unei calorii pe gram. Valoarea corespunzătoare a energiei acumulate pe unitatea de volum este de $10^8 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$. Ținînd seama de rezultatele prezentate privind energia d . care conduce la valoarea de $10^{-6} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-1}$, urmează că densitatea d . în rețelele metalice, deformate prin prelucrarea la rece, are valori apropiate de 10^{12} cm^{-2} . În afară de metoda calorimetrică, pentru determinarea energiei acumulate prin prelucrarea la rece se pot utiliza metode bazate pe măsurarea lărgimii liniilor de difracție a radiațiilor X, a magnetizării de saturație și a variației rezistenței electrice care se înregistrează în urma deformării metalelor. Toate aceste metode conduc la valori ale densității d . care concordă cu cele obținute din măsurători calorimetrice. Densitatea d . poate fi de asemenea evaluată cu ajutorul datelor oferite de microscopia electronică. Aplicarea acestei metode a condus la valoarea $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ pentru densitatea d . în cristalele organice, crescute din soluții

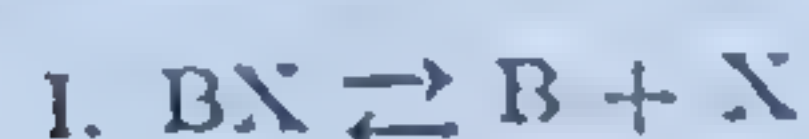
ușor suprasaturate. Una din cele mai importante proprietăți ale d . constă în faptul că densitatea lor nu depinde de temperatură. Spre deosebire de defectele punctuale (vacanțe, corpuseule interstițiale etc.) densitatea d . în stare de echilibru poate fi considerată practic egală cu zero. Atermicitatea d . este datorată valorii mari a energiei lor de formare care determină valori mici, practic disparente ale factorului Boltzmann.

Influența d . asupra vitezei de creștere a cristalelor. Cercetările experimentale privind cinetica fenomenelor de creștere a cristalelor au arătat că formarea acestora prin condensarea vaporilor, pentru valori relativ reduse ale suprasaturării (raportul dintre presiunea curentă de vaporii și presiunea de vaporii corespunzătoare echilibrului) are loc cu viteze mult mai mari decît cele calculate în ipoteza că în urma acestui proces ar rezulta cristale perfecte. Pentru exemplificare, cităm creșterea cristalelor de iod din vaporii. Explicația acestui fenomen o constituie existența d . elicoidale, ale căror trepte îndalătură necesitatea formării germinilor de cristalizare pentru noua suprafață, determinînd o creștere în spirală a cristalului. Pe baza celor arătate, se poate conchide că, în general, cristalele crescute la valori mici ale suprasaturării trebuie să conțină d . **Mobilitatea d .** Mișcarea d . condiționează deformarea plastică a cristalului. Aceasta are loc prin alunecare (în modul arătat) și prin „cățărare”. Al doilea mecanism de mișcare a d . constă în deplasarea planului excedentar ce constituie d . liniară către exteriorul cristalului, sau pătrunderea acestui plan în interiorul cristalului. Mecanismul înim al acestor fenomene este condiționat de adăugarea atomilor din interiorul cristalului (de exemplu a atomilor interstițiali) la marginea planului excedentar (în cazul migrării către exterior), sau anihilarea vacanțelor de lângă marginea inferioară a planului superficial (în cazul migrării către interior).

Interacțiile d . cu imperfecțiunile rețelelor cristaline. D . pot să interacționeze atît cu defectele punctuale, cit și unele cu altele. În regiunile din jurul nucleului d . care prezintă extensiuni ale distanțelor interatomice în raport cu valorile corespunzătoare cristalelor perfecte, se pot introduce atomi interstițiali atît ai rețelei proprii, cit și ai impurităților. Concentrările de atomi ai impurităților din apropierea d . denumite atmosfere Cottrell, se deplasează odată cu acestea în urma deformărilor suferite de cristale. D . elicoidale nu pot să interacționeze cu atomii interstițiali, dar pot interacționa cu vacanțele. Această interacție este condiționată de faptul că prezența vacanțelor micșorează tensiunile de contracție existente în nucleele d . elicoidale. Interacția impurităților cu d . poate să conducă la reducerea mobilității acestora, conferind cristalelor în acest mod o rezistență crescută la deformarea plastică. Rezistența mult mai mare a oțelurilor la deformarea plastică față de fierul pur se poate atribui interacției d . cu atomii de mangan, crom, wolfram, molibden sau vanadiu. Creșterea numărului d . în urma deformării plastice a cristalelor, are drept consecință creșterea interacției dintre acestea. Interacția puternică determină creșterea valorilor tensiunilor de deformare. În cazul metalelor, modificarea stării acestora prin deformări plastice (laminări, presări etc.) cu scopul de a le conferi anumite însușiri mecanice poartă numele de cernisaj. Ca și imperfecțiunile punctuale, d . introduc nivele adiționale în ultima zonă energetică interzisă. Astfel, în monocristalele de germaniu, nivelul adițional situat la 0,29 V sub banda de conducție este datorat d .

Bibl.: Garner, W. E., *Chemistry of the Solid State*, Butterworths, London, 1955; Gădea, Suzana, Protopopescu, M., Drimer, D., *Metallurgia fizică a semiconductorilor*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1965; Wert, Ch., Thomson, Robb, M., *Physics of Solids*, McGraw-Hill New York-San Francisco-Toronto-London, 1964; Kittel, Ch., *Introducere în fizica solidului*, Ed. Tehnică, București, 1972; Murgulescu, I. G., Segal, E., *Introducere în chimia fizică*, vol. II, 1, *Teoria molecular-cinetică a materiei*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1979.

DISMUTAȚIE, reacție chimică, proprie speciilor chimice cu caracter amfolit, prin care se formează donorul conjugat și acceptorul conjugat acestei specii. Astfel, specia chimică cu caracter amfolit BX , participă la echilibrele:



În care X reprezintă particula de schimb care poate fi: proton, electron, ion sau moleculă. În echilibrul (1), I, BX este donor al particulei X , iar în echilibrul (1), II, este acceptor al particulei X . Echilibrul global (1), III reprezintă echilibrul de d., sau de *disproporționare*, angajând specia BX cu dublu rol de donor și de acceptor al particulei X . Echilibrul (1), III citit de la dreapta la stânga reprezintă procesul invers de *amfotiză*. Echilibrele (1), I și (1), II sînt caracterizate de constantele de echilibru:

$$K_1 = \frac{[B][X]}{[BX]} \text{ și, respectiv, } K_2 = \frac{[BX][X]}{[BX_2]}$$

constantă echilibrului (1), III,

$$K = \frac{[B][BX_2]}{[BX]^2} = \frac{K_1}{K_2}$$

reprezintă *constantă de d.*

D. reprezintă o proprietate importantă a amfolitilor, proprietate care exprimă comportarea chimică a acestora în prezența altor specii chimice. Un rol important îl au echilibrele de d. în comportarea solvenților amfionici.

D. acid-bază. Dacă particula de schimb este protonul, echilibrul (1), III devine:



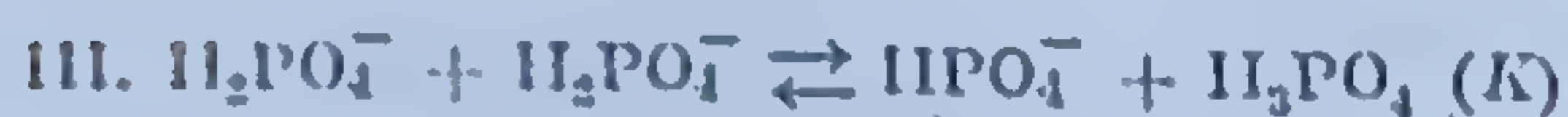
ceea ce reprezintă o reacție de d. acid-bază. Astfel, ionul $H_2PO_4^-$ în soluție apoasă este implicat în echilibrul de d. acid-bază:



Echilibrul de d. (3) conducînd la formarea unui alt amfolit, ionul HPO_4^{2-} , acesta este implicat și într-un al doilea echilibru de d. acid-bază, și anume:



astfel încît, într-o soluție de NaH_2PO_4 se vor găsi toate speciile derivate de la ionul $H_2PO_4^-$ formate prin reacții de d.: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} și PO_4^{3-} . Concentrațiile de echilibru ale acestor specii sînt funcție de pH -ul soluției. Este de remarcat faptul că echilibrele de d. acid-bază (3) și (4) se produc numai dacă solventul este și el amfolit acid-bază. Astfel, în soluție apoasă, echilibrul de d. (3), trebuie înțeles ca însumarea următoarelor două echilibre:

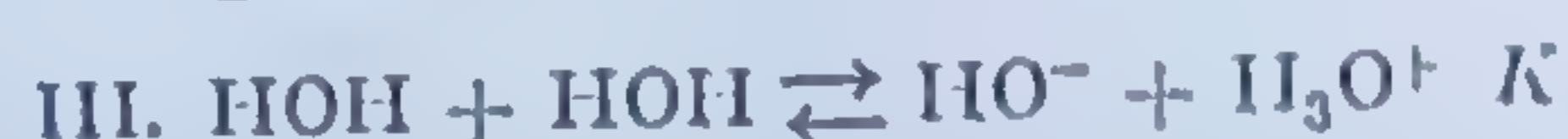
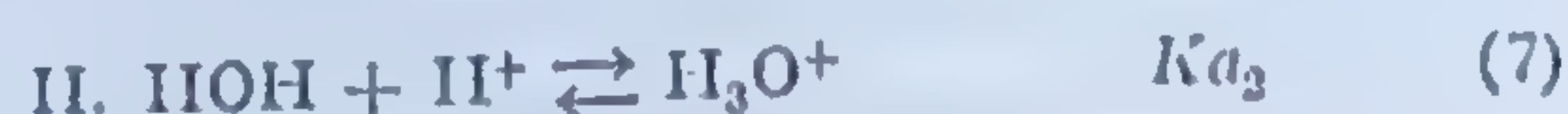
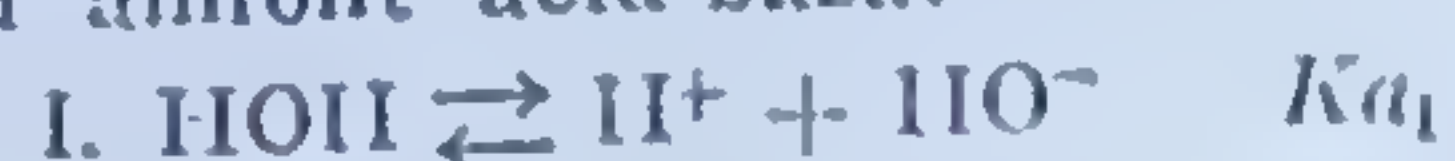


Constanta de d. K este exprimată prin:

$$K = \frac{[HPO_4^{2-}][H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]^2} = \frac{Ka_1}{Ka_2} \quad (6)$$

În care Ka_1 și Ka_2 sînt constantele de aciditate ale acidului fosforic la prima și a doua treaptă.

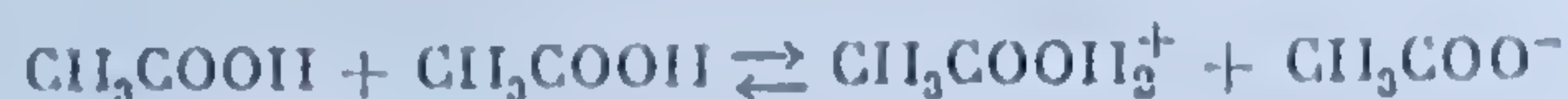
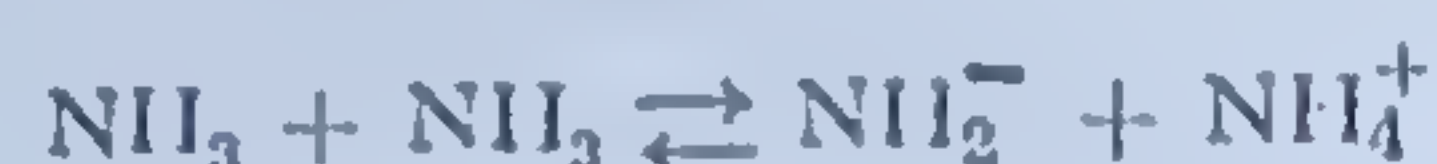
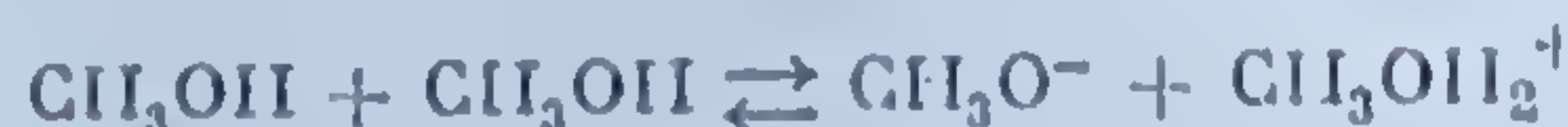
Echilibrul de d. al solvenților amfiprotici are un rol important asupra comportării în soluție apoasă a acizilor și bazelor. Astfel, apa este un amfolit acid-bază:



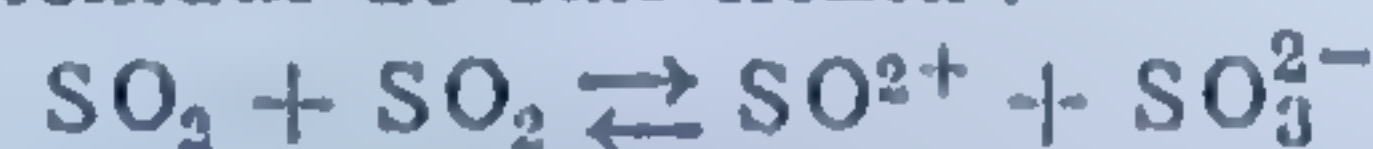
suferă reacția de d. (7), III a cărei constantă de d., K , se definește prin:

$$K = \frac{[HO^-][H_3O^+]}{[HOH]^2} = [OH^-][H_3O^+] = K_w \quad (8)$$

Constanta de d., K , este deci identică cu *constantă de autoprotoliză*, mărime denumită și *produsul ionic al apei*. Caracterul de amfolit acid-bază al apei definește, prin intermediul constantei $K_w = 10^{-14}$ (la $25^\circ C$), atât scara normală de pH în medii apoase (între 0 și 14), cît și scara normală a valorilor constantelor de aciditate și de bazicitate, în soluții apoase (între 1 și 10^{-14}). Prin procesul de d., apa ca solvent prezintă totodată un *efect nivelator* al tăriei acizilor tari și al bazelor tari, care reacționează total cu apa. Asemănător apei se comportă și alți solvenți cu caracter amfiprotic, ca alcoolii, amoniacul lichid, acidul acetic anhidru:



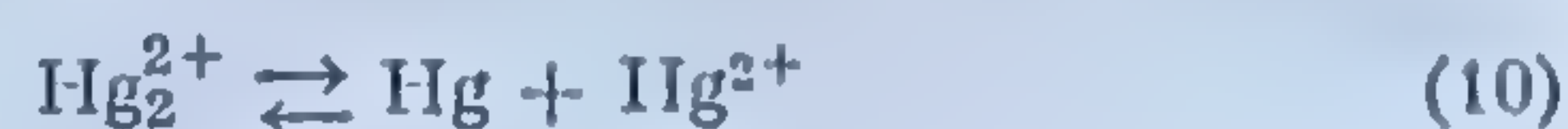
Solvenții amfiprotici sînt un caz particular al solvenților amfionici, care sînt implicați în echilibru de d. de tipul (1), III. De exemplu, dioxidul de sulf lichid:



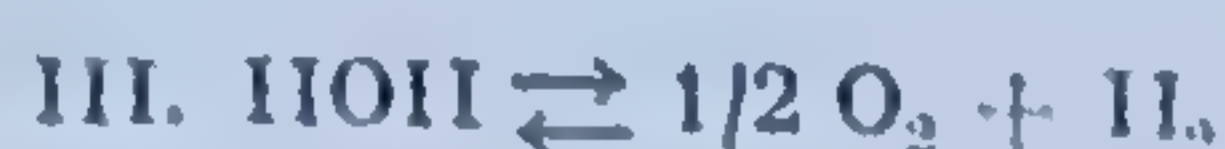
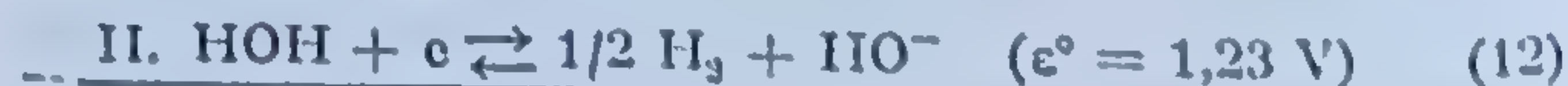
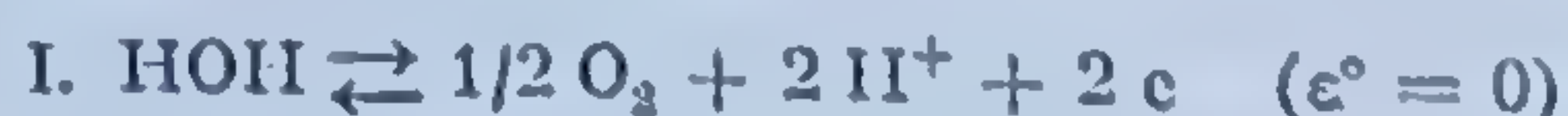
D. redox. Dacă particula de schimb este electronul, echilibrul (1), III, devine:



În care B^{z+} este un amfolit redox. De exemplu:



Valorile constantelor de d. redox dau informații importante asupra comportării în soluție a speciilor ionice provenite de la metale care pot exista în mai multe stări de valență. Astfel, pentru echilibrul (10), valoarea constantei de d. $K = [Hg^{2+}]/[Hg_2^{2+}] = 10^{-2.2}$, arată că ionul Hg^{2+} nu poate exista practic în prezența mercurului metalic, el reducîndu-se la Hg_2^{2+} în proporție de peste 99%. Din valoarea constantei de d. pentru echilibrul (11), $K = [Cu^{2+}]/[Cu^+] = 10^6$, se deduce că ionul Cu^{2+} poate exista în prezența cuprului metalic, o cantitate infimă numai de Cu^{2+} reducîndu-se la Cu^+ . Apa este, de asemenea, un amfolit redox, comportîndu-se atât ca reducător, cît și ca oxidant:



Echilibrul de d. redox al apei are o importanță deosebită în explicarea comportării în soluție apoasă a reducătorilor și a oxidanților. Valorile potențialelor redox standard ale apei delimitează teoretic scara de valori pentru potențialele redox standard ale reducătorilor și oxidanților în soluție apoasă.

Alte două fenomene concură la determinarea limitelor practice ale acestei scări de valori și la definirea efectului nivelator al apei față de reducătorii tari și de oxidanții tari: echilibrele (12) sunt lente și sunt dependente de pH-ul soluției. Astfel, pentru echilibre (12), I și (12), II, potențialul redox se exprimă prin:

$$\varepsilon_I = -0,059 \text{ pH} (\varepsilon^\circ = 0) \quad (13)$$

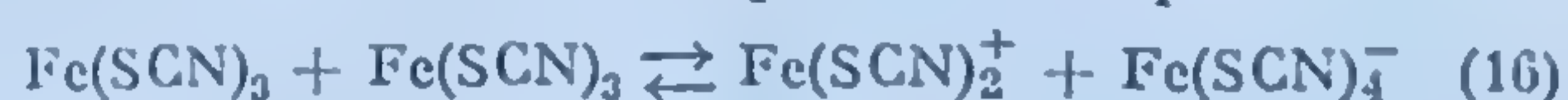
$$\varepsilon_{II} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \quad (14)$$

Viteza mică a reacțiilor redox care caracterizează procesul de d. redox al apei, face greu realizabilă descompunerea apei prin electroliză, în hidrogen și oxigen, proces care are loc numai cu supratensiuni mari, și deci cu consumuri energetice mari. Reducerea acestor consumuri necesită electrocatalizatori costisitori.

D. complexantă. Dacă particula de schimb este un ion sau o moleculă (ligand), echilibrul (1), III, devine:



În care BL este un amfolit complex. De exemplu:



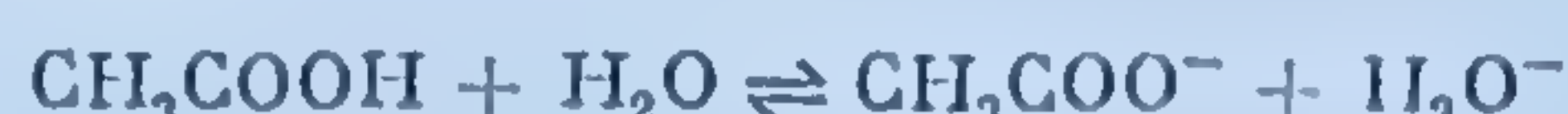
În echilibrul de d. (16), speciile complexe care se formează sunt la rândul lor tot amfoliți complecși și conduc la alte echilibre de d. competitive. În acest fel, în soluția de $Fe(SCN)_3$ se vor găsi în final toate speciile complexe ale ionului Fe^{3+} cu ligandul SCN^- . Concentrația acestor specii în soluție este funcție de valorile constantelor de stabilitate ale complecșilor $Fe(SCN)_n^{(3-n)+}$.

Procesul de d. este un proces complex, cu largi implicații în chimia soluțiilor.

Bibl.: Charlot, G., *Les réactions chimiques en solutions*, Masson, Paris, 1969; Luca, C., Duca, Al., Crișan, I. Al., *Chimia analitică și analiză instrumentală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.

DISOCIAȚIE (DISOCIERE) IONICĂ (sau electrolitică), fenomen spontan de descompunere a unui electrolit în componenții săi ionici ($AB \rightleftharpoons A^- + B^+$). D. I. este condiționată de mulți factori, printre care se menționează, în principal, mediul (solventul) în care are loc disocierea, temperatura, pH-ul, sarcinile speciilor ionice ș.a. Rolul solventului este decisiv, deoarece energetica solvării (v. *Interacțiune ion-solvent*) depinde de intensitatea interacțiunii ion-solvent și, implicit, de energia degajată la solvatarea ionilor. Solvatarea ionilor este proces spontan ($\Delta G < 0$), solvatul fiind o entitate mai stabilă decât ionul lipsit de sferă de solvatare. D. I. se exprimă cantitativ cu ajutorul gradului de disociere α (număr de molecule disociate raportat la numărul total de molecule de electrolit) și a constantei de disociere ($K = a_{A^-} \cdot a_{B^+} / a_{AB}$). Clasificarea electrolitilor se făcea, până nu demult, în slabi și tari, luând în considerare valoarea mică (tinzind spre zero) sau respectiv mare (apropiată de 1 sau 100%) a lui α , în apă. Dar aceasta constituie o particularizare dezavantajoasă, deoarece, odată cu schimbarea solventului, valoarea lui α se poate modifica radical și, din slab sau tare, electrolitul poate deveni tare sau respectiv slab (v. tabelul 1). De aceea, este mai rațională, fiind mai generală, clasificarea după Bockris bazată pe cunoașterea structurii substanțelor și a modului de interacțiune cu solventul, în

electroliti reali (sau ionofori) și electroliti potențiali (sau ionogeni). În electroliti reali, ionii preexistă în rețeaua lor cristalină și este suficientă topirea lor, pentru ca după năruirea structurii cristaline să se obțină lichide cu bune conductanțe (ionice); dizolvarea lor într-un solvent adecvat este însoțită și de distrugerea rețelei, și de solvatarea ionilor. NaCl, KI ș.a. sunt electroliti ionofori. Spre deosebire de sărurile minerale, o mare categorie de substanțe, printre care se numără și acizii organici, nu manifestă în stare lichidă pură decât o conductanță ionică nesemnificativă. Studii de difracție electronică demonstrează că aceștia sunt constituiți (în stare gazoasă) din molecule neutre electrice, atomii fiind reușiți prin forțe predominant covalente, neionice. Identitatea moleculară se menține și în stare lichidă. Totuși, la dizolvare într-un solvent apropiat, se constată conductanța soluției obținute, ceea ce pledează pentru d. I., de astă dată diferit, și anume prin transfer de protoni:



Prin urmare, electroliti reali sau ionofori disociază în ioni în urma unei reacții fizice, pe când cei potențiali sau ionogeni, în urma unei reacții chimice, de transfer de proton, generatoare de ioni. V. *Constantă de aciditate*, *Constantă de bazicitate*, *Constantă de autoionizare*, *Electrolit*

DISOCIAȚIE (DISOCIERE) TERMICĂ, proces de echilibru de descompunere reversibilă a unei substanțe chimice sub acțiunea căldurii, în elemente sau în compuși cu masă moleculară mai mică. Prin scăderea temperaturii are loc recombinarea produselor de reacție cu formarea substanței inițiale. De exemplu:



Fenomenul poate fi caracterizat cantitativ prin *gradul de disociere* (α) care este dat de raportul:

$$\alpha = \frac{\text{nr. de molecule disociate (moli)}}{\text{nr. total de molecule (moli)}}$$

Experimental, acestea se pot obține prin determinarea masei moleculare aparente sau colorimetric, deoarece intensitatea culorii, respectiv intensitatea benzilor de absorbție în vizibil, crește considerabil cu temperatura. De asemenea, d. I. mai poate fi caracterizată prin constanta de echilibru (K) ce se poate determina cu ajutorul concentrațiilor sau al presiunilor parțiale ale componentilor.

De exemplu, în cazul reacțiilor eterogene de disociere a carbonaților



constantă de echilibru (K_p) a reacției în funcție de activități (a_{MO} și a_{MCO_3}) și de tensiunea de disociere a carbonatului (P_{CO_2}) este:

$$K_p = \frac{a_{MO} \cdot P_{CO_2}}{a_{MCO_3}}$$

Dacă oxidul metalic și carbonatul nu se dizolvă reciproc, respectiv activitățile lor sunt egale cu 1, constanta de echilibru a reacției, respectiv tensiunea de disociere a carbonatului, fiind toți partenerii reacției coexistă în sistem în echilibru, depinde numai de temperatură:

$$K_p = P_{CO_2} = f(T)$$

Astfel de reacții sunt endoterme, cu entalpia (ΔH) mai mare ca zero, respectînd ecuația Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Tabelul 1

Conductanța echivalentă limită ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$) a NaCl și CH_3COOH în apă și amoniac lichid

Electrolit/Solvent	NaCl	CH_3COOH
H_2O	106,7	4,7
NH_3 , (l)	284	210,6

După cum reiese din fig. 1, constanta de echilibru și tensiunea de disociere, cresc cu temperatura. Cu altă o substanță are

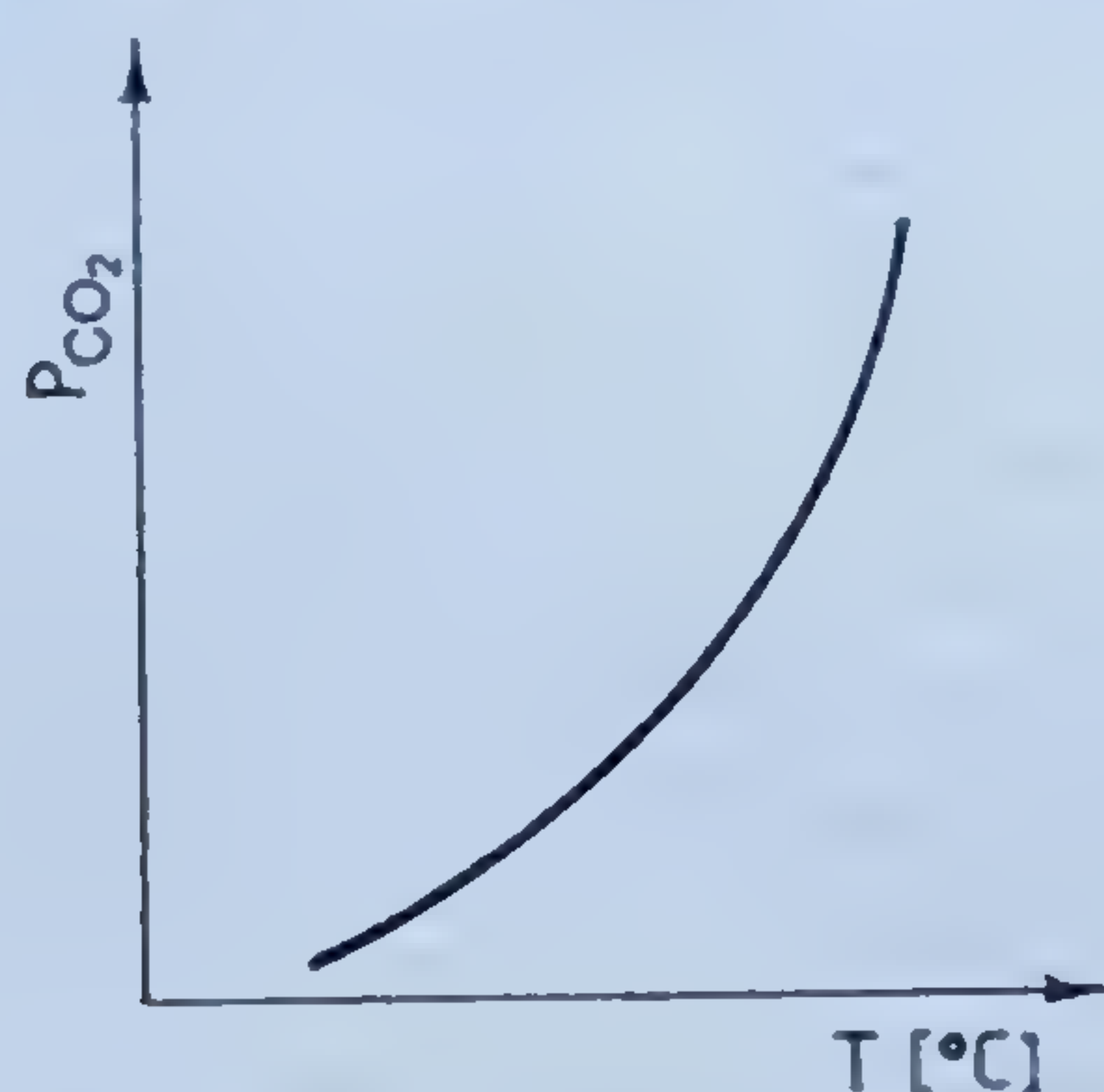


Fig. 1. Variația tensiunii de disociere a carbonaților cu temperatura.

nevoie de o temperatură mai mică în vederea disocierii, cu atât este mai puțin stabilă. De exemplu, N_2O_3 este atât de nestabil, încât la temperatura camerei se găsește aproape complet disociat în NO și NO_2 , reacția fiind endotermă:



Scăzând temperatura, cele două gaze în amestec se combină sub formă de N_2O_3 , rezultând un lichid de culoare albastră, care fierbe la $3,5^\circ\text{C}$. Tetraclorura de sulf, SCl_4 , este atât de nestabilă, încât disociază complet chiar la temperatura camerei:



PBr_5 disociază la 35°C , iar $AsCl_5$ la -30°C . În schimb, CO_2 are mare stabilitate disociind numai la temperaturi peste 1000°C pe baza unei reacții exoterme:



DISPERSARE, METODE DE ~, procedee de obținere a unor sisteme disperse (v. *Disperse, sisteme ~*). Dispersiile coloidale — sisteme micro- și ultramicroeterogene — sînt intermediare, din punctul de vedere al gradului lor de dispersie, între dispersiile eterogene și cele moleculare. Datorită acestui fapt, formarea lor poate avea loc prin două tipuri principale de metode: *dispersarea* unui material compact în particule (unități cinetice) tot mai mici pînă se ajunge în domeniul dimensiunilor coloidale; *condensarea* moleculelor sau ionilor în agregate coloidale. Dispersarea poate avea loc, în principal, pe cale mecanică și prin metoda ultrasunetelor. Prin fragmentarea unui solid într-un mediu lichid se obțin inițial particule relativ mari — suspensii — a căror dispersare în continuare poate conduce la formarea solurilor (v. *Coloizi*). Dispersarea substanței solide — faza dispersă — are loc prin creșterea suprafeței de separație față de mediul de dispersie. Deoarece procesul nu este spontan este necesar să se consume un lucru. Lucrul W cheltuit pentru crearea unității de suprafață este:

$$W = k\sigma \quad (1)$$

unde σ reprezintă tensiunea interfacială la limita fază dispersă/mediu de dispersie și k un coeficient ce caracterizează ireversibilitatea procesului.

În procedeele mecanice se folosesc dispozitive denumite mori coloidale (Plauson, 1911); ele acționează pe principiul combinării forței centrifuge cu forțele de frecare, forfecare, lovire

sau vibratorie, în funcție de natura dispozitivului. Mori coloidale mai perfecționate (construite după 1930) sînt așa numitele mori cu jet, care funcționează pe principiul turbionar. În general, măcinarea simplă nu conduce la sisteme cu grad de dispersie suficient de ridicat. Este preferabil să se introducă un diluant inert care reduce șansele de întâlnire a particulelor și agregarea lor spontană (v. *Coagulare*). Drept exemplu, soluri de sulf, seleniu, aur, argint se pot obține prin dispersarea pulberilor grosiere respective în amestec cu glucoză, care apoi se dizolvă în apă; glucoza se elimină ulterior prin dializă (v. *Dializă*). O a doua cale de optimizare a dispersării este introducerea în sistem a substanțelor superficial-active (surfactanți). Aceste substanțe scad, în urma fenomenelor de adsorbție, tensiunea interfacială σ și promovează astfel dispersarea (v. ec. (1)). Pătrunzînd în microfisurile solidului (v. fig. 1) surfactantul acționează totodată ca o

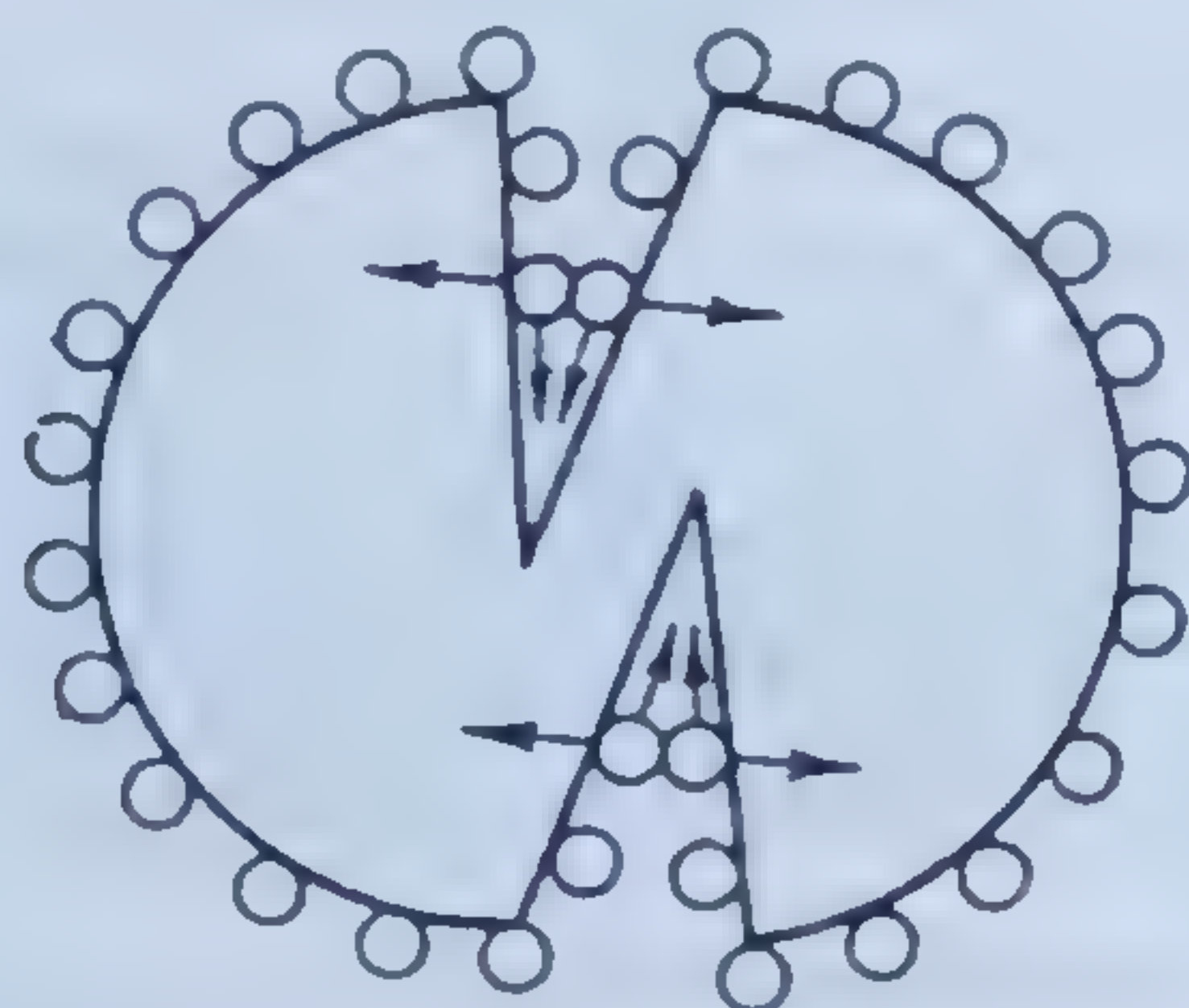


Fig. 1.

„pană” prin presiunea sa superficială (v. *Presiune superficială*), ceea ce echivalează cu un efort mecanic exterior suplimentar la care este supus solidul. Lucrările lui Rehinder (începînd din 1928) au arătat că în prezența surfactanților, travaliul de dispersare a unui solid poate scădea de 5—10 ori față de cel necesar pentru solidul „neimpurificat”. Aceste fapte au o deosebită importanță tehnică în cele mai diverse domenii, cum sînt: dispersarea unor materiale ca gipsul, grafitul, coloranții; forajul „umed” în mine; tăierea rapidă a metalelor și a altor materiale solide etc. Acesta este obiectul „mecanicii fizico-chimice”, capitol de actualitate al chimiei fizice a interfețelor. Se menționează totodată că particulele care rezultă prin dispersarea solidelor în prezența surfactanților vor poseda la suprafața lor straturi de adsorbție (sau filme) protectoare, pelicule care măresc stabilitatea sistemelor obținute (v. *Coloizi — factorul steric*).

În *dispersarea ultrasonică* (Wood, Lomis, 1927) se folosesc generatori de cuarț sau de titanat de bariu piezoelectric. Domeniul de frecvență utilizat la dispersare este larg, de ordinul $0,3 \div 10 \cdot 10^6 \text{ Hz}$. Prin această metodă se pot obține sisteme disperse stabile cu particule fine (soluri) de oxizi ai metalelor, sulf, grafit, pigmenți etc., în diverse medii de dispersie, cum sînt: apă, parafina, colodiul, chiar fără adaosul unui stabilizator. În cazul metalelor (Pb, Bi, Cu, Ag etc.) este necesară o „predispersare” în apă, realizată de obicei prin metode electrice; ulterior se realizează ultrasonarea. Este de menționat totodată că undele ultrasonore pot provoca — la frecvențe relativ mici (10^3 Hz) — efecte inverse dispersării, și anume procese de coagulare a particulelor coloidale (Rastogi, Strivstava, 1969). Este de notat că alături de suspensii și soluri există și alte sisteme coloidale (emulsii, aerosoluri etc.), care pot fi obținute prin metode de dispersare. Un fenomen interesant este cel al dispersării spontane (Rehinder, 1970). De exemplu, se pot obține emulsii spontane, dacă tensiunea interfacială este foarte mică și fluctuațiile termice (efectele de entropie) pot rupe interfața. Alături de cele două metode „fizice” (mecanică și a ultrasunetelor), *peplizarea* precipitatelor obținute prin coagulare,

După cum reiese din fig. 1, constanta de echilibru și tensiunea de disociere, crește cu temperatura. Cu altă o substanță are

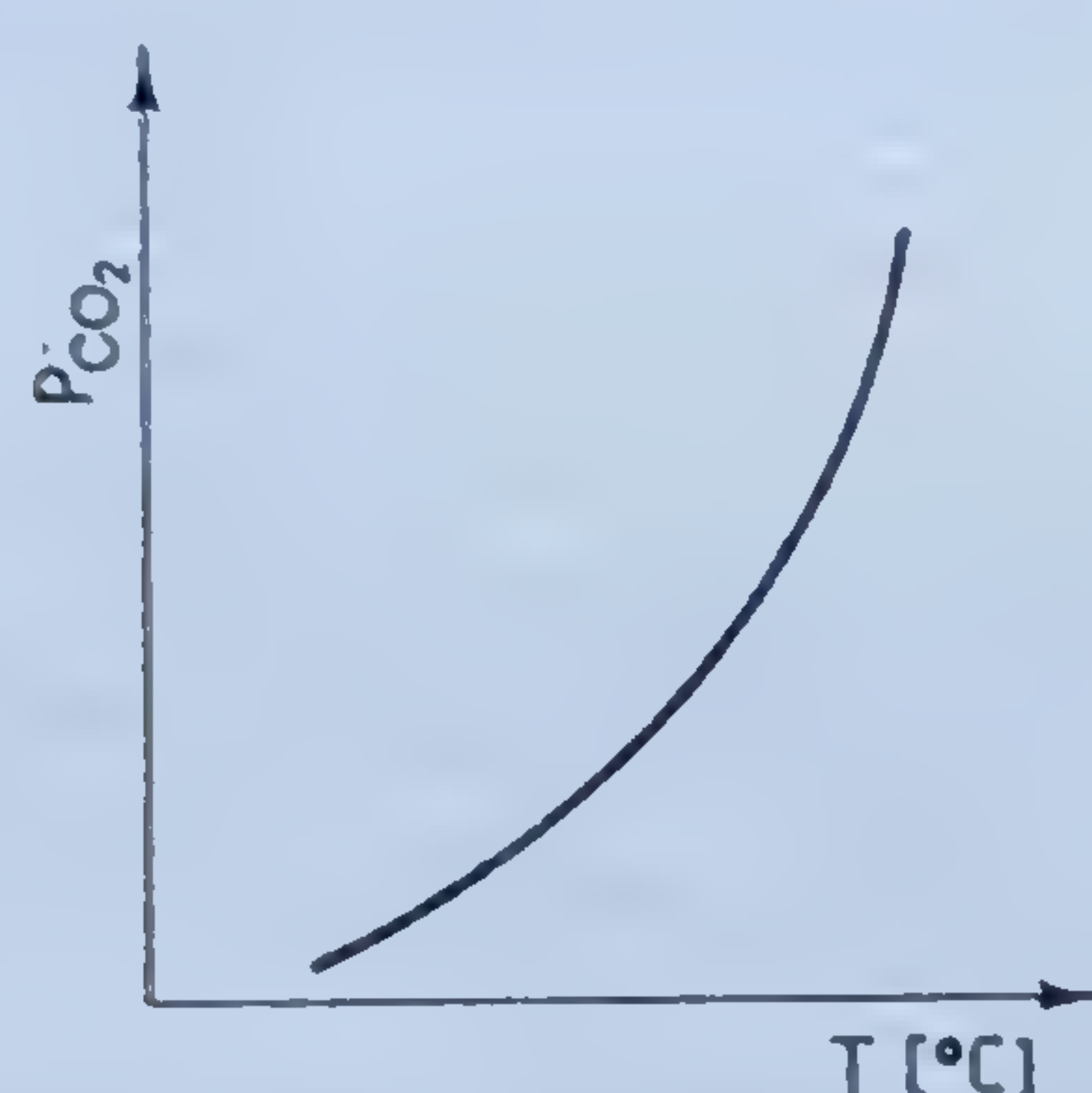


Fig. 1. Variația tensiunii de disociere a carbonaților cu temperatura.

nevoie de o temperatură mai mică în vederea disocierii, cu atât este mai puțin stabilă. De exemplu, N_2O_3 este atât de nestabil, încât la temperatura camerei se găsește aproape complet disociat în NO și NO_2 , reacția fiind endotermă:



Scăzând temperatura, cele două gaze în amestec se combină sub formă de N_2O_3 , rezultând un lichid de culoare albastră, care fierbe la $3,5^\circ\text{C}$. Tetraclorura de sulf, SCl_4 , este atât de nestabilă, încât disociază complet chiar la temperatura camerei:



PBr_3 disociază la 35°C , iar $AsCl_3$ la -30°C . În schimb, CO_2 are mare stabilitate disociind numai la temperaturi peste 1000°C pe baza unei reacții exoterme:



DISPERSARE, METODE DE ~, procedee de obținere a unor sisteme disperse (v. *Disperse, sisteme ~*). Dispersiile coloidale — sisteme micro- și ultramicroeterogene — sînt intermediare, din punctul de vedere al gradului lor de dispersie, între dispersiile eterogene și cele moleculare. Datorită acestui fapt, formarea lor poate avea loc prin două tipuri principale de metode: *dispersarea* unui material compact în particule (unități cinetice) tot mai mici pînă se ajunge în domeniul dimensiunilor coloidale; *condensarea* moleculelor sau ionilor în agregate coloidale. Dispersarea poate avea loc, în principal, pe cale mecanică și prin metoda ultrasunetelor. Prin fragmentarea unui solid într-un mediu lichid se obțin inițial particule relativ mari — suspensii — a căror dispersare în continuare poate conduce la formarea solurilor (v. *Coloizi*). Dispersarea substanței solide — faza dispersă — are loc prin creșterea suprafeței de separație față de mediul de dispersie. Deoarece procesul nu este spontan este necesar să se consume un lucru. Lucrul W cheltuit pentru crearea unității de suprafață este:

$$W = k\sigma \quad (1)$$

unde σ reprezintă tensiunea interfacială la limita fază dispersă/mediu de dispersie și k un coeficient ce caracterizează ireversibilitatea procesului.

În procedeele mecanice se folosesc dispozitive denumite mori coloidale (Plauson, 1911); ele acționează pe principiul combinării forței centrifuge cu forțele de frecare, forfecare, lovire

sau vibratorie, în funcție de natura dispozitivului. Mori coloidale mai perfecționate (construite după 1930) sînt așa numitele mori cu jet, care funcționează pe principiul turbionar. În general, măcinarea simplă nu conduce la sisteme cu grad de dispersie suficient de ridicat. Este preferabil să se introducă un diluant inert care reduce șansele de întâlnire a particulelor și agregarea lor spontană (v. *Coagulare*). Drept exemplu, soluri de sulf, seleniu, aur, argint se pot obține prin dispersarea pulberilor grosiere respective în amestec cu glucoză, care apoi se dizolvă în apă; glucoza se elimină ulterior prin dializă (v. *Dializă*). O a doua cale de optimizare a dispersării este introducerea în sistem a substanțelor superficial-active (surfactanți). Aceste substanțe scad, în urma fenomenelor de adsorbție, tensiunea interfacială σ și promovează astfel dispersarea (v. cc. (1)). Pătrunzînd în microfisurile solidului (v. fig. 1) surfactantul acționează totodată ca o

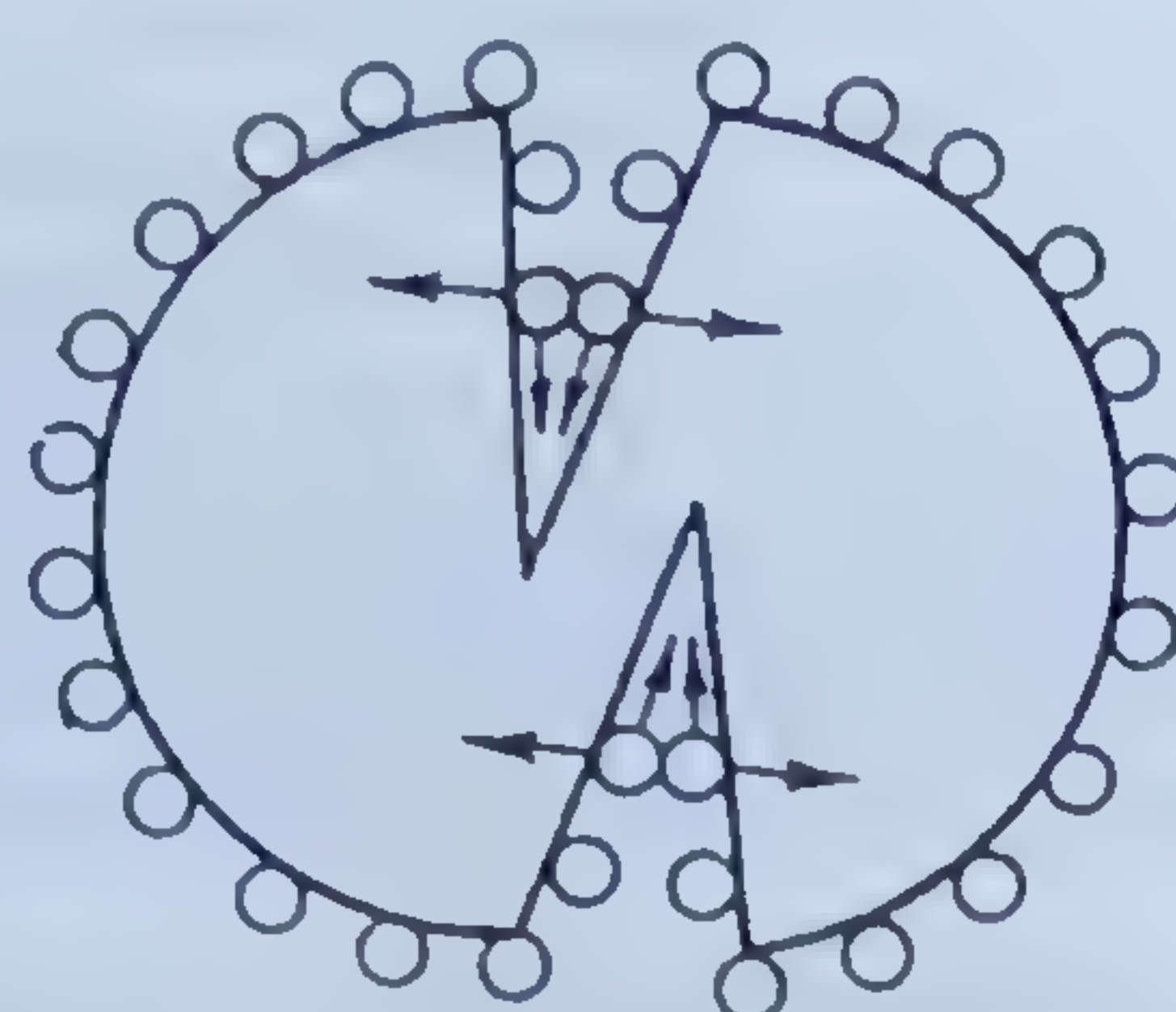


Fig. 1.

„pană” prin presiunea sa superficială (v. *Presiune superficială*), ceea ce echivalează cu un efort mecanic exterior suplimentar la care este supus solidul. Lucrările lui Rehinder (începînd din 1928) au arătat că în prezența surfactanților, travaliul de dispersare a unui solid poate scădea de 5—10 ori față de cel necesar pentru solidul „neimpurificat”. Aceste fapte au o deosebită importanță tehnică în cele mai diverse domenii, cum sînt: dispersarea unor materiale ca gipsul, grafitul, coloranții; forajul „umed” în mine; tăierea rapidă a metalelor și a altor materiale solide etc. Acesta este obiectul „mecanicii fizico-chimice”, capitol de actualitate al chimiei fizice a interfețelor. Se menționează totodată că particulele care rezultă prin dispersarea solidelor în prezența surfactanților vor poseda la suprafața lor straturi de adsorbție (sau filme) protectoare, pelicule care măresc stabilitatea sistemelor obținute (v. *Coloizi — factorul steric*).

În *dispersarea ultrasonică* (Wood, Lomis, 1927) se folosesc generatori de cuarț sau de titanat de bariu piezoelectric. Domeniul de frecvență utilizat la dispersare este larg, de ordinul $0,3 \div 10 \cdot 10^6 \text{ Hz}$. Prin această metodă se pot obține sisteme disperse stabile cu particule fine (soluri) de oxizi ai metalelor, sulf, grafit, pigmenți etc., în diverse medii de dispersie, cum sînt: apă, parafina, colodiul, chiar fără adaosul unui stabilizator. În cazul metalelor (Pb, Bi, Cu, Ag etc.) este necesară o „predispersare” în apă, realizată de obicei prin metode electrice; ulterior se realizează ultrasonarea. Este de menționat totodată că undele ultrasonore pot provoca — la frecvențe relativ mici (10^3 Hz) — efecte inverse dispersării, și anume procese de coagulare a particulelor coloidale (Rastogi, Strivstava, 1969). Este de notat că alături de suspensii și soluri există și alte sisteme coloidale (emulsii, aerosoluri etc.), care pot fi obținute prin metode de dispersare. Un fenomen interesant este cel al dispersării spontane (Rehinder, 1970). De exemplu, se pot obține emulsii spontane, dacă tensiunea interfacială este foarte mică și fluctuațiile termice (efectele de entropie) pot rupe interfața. Alături de cele două metode „fizice” (mecanică și a ultrasunetelor), *peptizarea* precipitatelor obținute prin coagulare,

de exemplu în prezența electrolitilor (v. *Coagulare*) poate fi considerată o metodă chimică de dispersare. Astfel, la spălarea precipitatelor, particulele coloidale se desprind din coagulat, fapt bine cunoscut în chimia analitică. Fenomenul se explică prin „dilatarea” părții difuze a stratului dublu electric (condensatorul Gouy), în urma scăderii forței ionice (v. *Dublu strat electric*). Aceasta se traduce prin stabilizarea particulelor datorită *factorului electrostatic* conform teoriei DLVO (v. *Coagulare*). Peptizarea se poate produce și prin adsorbția substanțelor tipice superficial-active. De exemplu, caolina se peptizează cu acizi humici, oxidul de fier cu acetat de sodiu, oxidul de aluminiu cu alizarină etc. Însăși denumirea de peptizare este legată de acțiunea unei substanțe cu activitate superficială: pepsina. Acțiunea peptizantă a surfactanților se explică prin migrarea straturilor de adsorbție — datorită presiunii superficiale — în spațiile înguste dintre particulele unite într-un coagulat determinând detașarea particulelor și reformarea sistemului coloidal.

Bibl.: Kruyt, H. R., ed., *Colloid Science*, vol. I, Elsevier, Amsterdam, 1952; Lipatow, S. M., *Physikalische Chemie der Kolloide*, Akad., Verlag, Berlin, 1953; Chifu, E., *Chimie coloidală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969; Rehinder, P. A., et. al., *On the Thermodynamically Equilibrated Two-Phase Dispersed Systems*, Kolloid Zhur., 32, 480 (1970); Voyutsky, S., *Colloid Chemistry*, Mir Publ., Moskva, 1978; Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1980.

DISPERSE, SISTEME ~ (sau dispersii coloidale), sisteme eterogene (polifazice) în care cel puțin una dintre faze se află în stare fin divizată. Ele se caracterizează printr-o suprafață (interioară) de separație a fazelor extrem de extinsă. În cazul cel mai simplu, al sistemului dispers bifazic, există o *fază dispersată* constituită din mici particule (solide, plăcături lichide, bule de gaz) răspândite în cealaltă fază continuă — *mediul de dispersie*. O măsură a suprafeței interfazice este *suprafața specifică*, S_{sp} , definită drept aria unității de volum a fazei disperse, $S_{sp} = A/V$. În cazul particulelor cubice rezultă $S_{sp} = 6/l$ și, al celor sferice, $S_{sp} = 6/d$, l fiind latura cubului, iar d diametrul sferei. Drept exemplu, considerând un cub inițial cu latura de 1 cm, respectiv suprafața 6 cm², prin realizarea a cîte 9 tăieturi paralele cu fiecare față se obțin 10³ cuburi cu latura de 10⁻¹ cm, suprafața specifică 6 · 10¹ cm⁻¹ și suprafața totală a sistemului, (A), 60 cm². Continuînd operația de dispersare s-ar obține, de exemplu, 10¹⁸ cuburi cu latura de numai 10⁻⁶ cm a căror suprafață totală ar fi 6 · 10⁶ cm² (600 m²).

Gradul de dispersie este definit drept valoarea inversă a dimensiunii liniare δ a particulelor $D = 1/\delta$. Dacă dimensiunile tuturor particulelor din sistem sînt identice, sistemul se numește *monodispers*. În realitate, particulele au dimensiunile cuprinse într-un interval mai larg sau mai îngust și sistemele sînt în acest caz *polidisperse*. Alături de dispersarea în trei dimensiuni, care conduce la sisteme corpusculare, se poate imagina dispersarea după două dimensiuni — cazul sistemelor fibrilare — și după o singură dimensiune — cînd se obțin sisteme lamelare (pelicule, filme). Schematic, dispersarea uni-, bi- și tridimensională se redă în fig. 1.

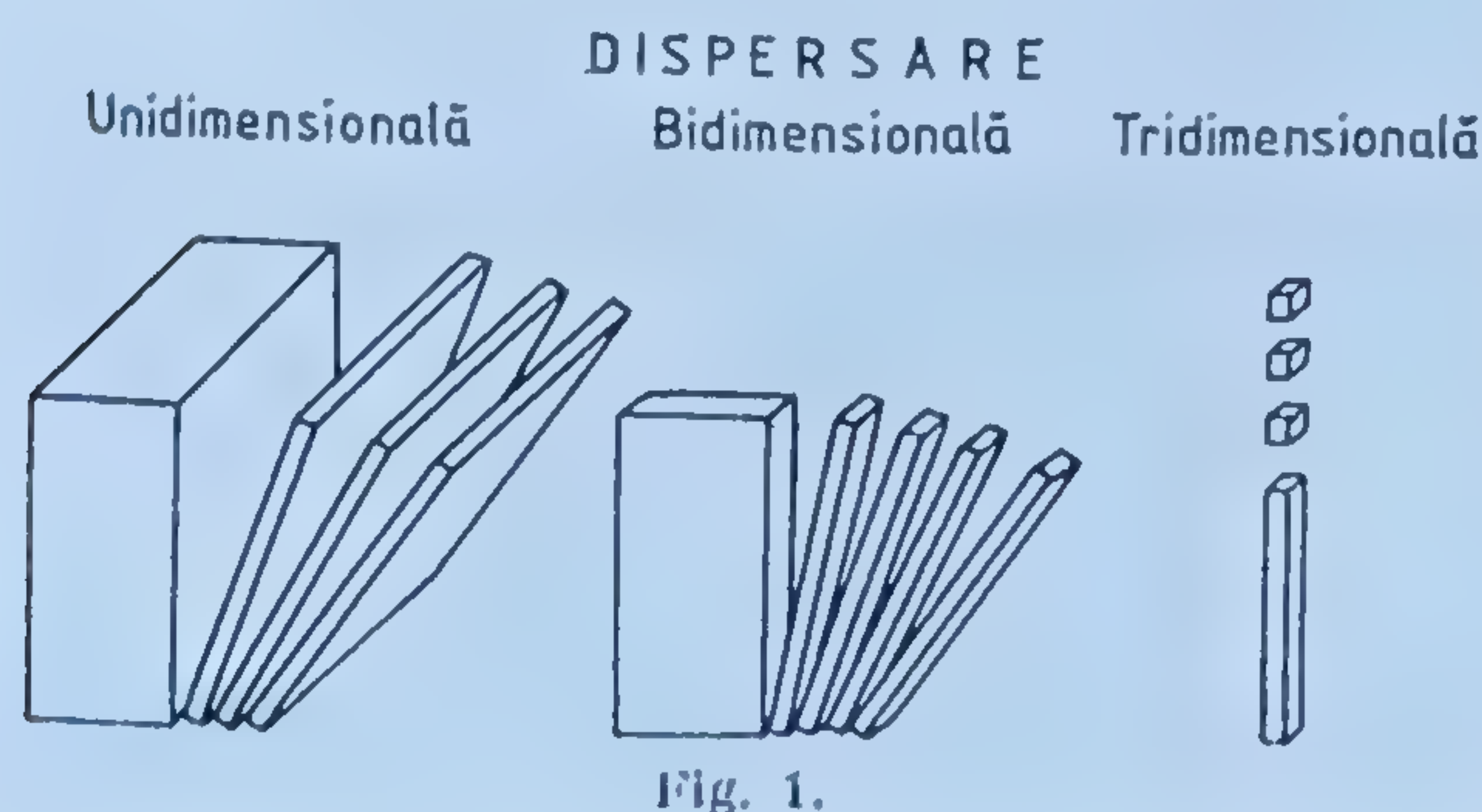


Fig. 1.

Sisteme coloidale tipice sînt sistemele disperse în care dimensiunile particulelor — denumite coloidale — sînt cuprinse în intervalul 10⁻⁶ — 10⁻⁷ cm. Asemenea sisteme se numesc *ultramicroeterogene*. Sistemele disperse cu particule mai mari (10⁻³ — 10⁻⁵ cm) sînt *microeterogene*, posedînd unele proprietăți analoage celor coloidale (sisteme pseudocoloidale). Sistemele micro- și ultramicroeterogene sînt intermediare — din punctul de vedere al gradului lor de dispersie — între dispersiile eterogene și cele moleculare. Datorită acestui fapt, formarea lor poate avea loc prin două tipuri principale de metode: *dispersarea* unui material compact în particule tot mai mici, pînă se ajunge în domeniul dimensiunilor coloidale (v. *Dispersare*); *condensarea* moleculelor sau ionilor în particule coloidale. Particulele relativ mari ($r > 10^{-4}$ cm) sînt reținute apoi pe filtre convenționale. În procesele de *dializă* (v. *Dializă*) se utilizează membrane (colodiu, celofan etc.) care rețin particulele coloidale, dar sînt permeabile pentru molecule și ioni, realizîndu-se astfel „purificarea” sistemelor coloidale. Fiind caracterizate printr-o mare suprafață specifică, sistemele disperse sînt, din punct de vedere termodinamic, instabile, deoarece posedă un conținut mărit de energie liberă superficială. În conformitate cu principiul II al termodinamicii această energie tinde în mod spontan să scadă, ceea ce se traduce prin diminuarea suprafeței interfazice, respectiv creșterea dimensiunii particulelor prin agregare, care, final, poate conduce la separarea sistemului în faze macroscopice distincte. Suprafețele de separație — *interfețele* — dintre faza dispersă și mediul de dispersie sînt totodată sediul unor fenomene specifice, cum sînt procesele de *adsorbție* (v. *Adsorbție*) sau de formare a *stratului dublu electric* (v. *Dublu strat electric*); acestea joacă un rol primordial în determinarea proprietăților de ansamblu ale dispersiilor coloidale și a stabilității lor față de agregare, în primul rînd. Datorită acestui fapt, studiul fenomenelor interfaziale (superficiale) este indisolubil legat de cel al sistemelor disperse. Agregarea — coagularea dispersiilor coloidale (v. *Coagulare*, *Coalescență*) se explică prin forțele de atracție van der Waals care se exercită între particule. Sînt cunoscute două tipuri de repulsie care, opunîndu-se acestor forțe, determină stabilitatea (relativă) a dispersiilor coloidale: *repulsia electrostatică* își are originea în stratul dublu electric existent la suprafața particulelor (v. *Dublu strat electric*, *Coagulare*, teoria DLVO); *repulsia sterică* este conferită de particulele protectoare de adsorbție ale unor substanțe superficial active (surfactanți), inclusiv polimeri. Clasificarea cea mai uzuală a dispersiilor coloidale se face după starea de agregare a fazelor în contact (tabelul 1).

Tabelul 1

Tipuri de dispersii coloidale		
Faza dispersă	Mediul de dispersie	Denumire
Solid	Lichid	Sol, Suspensie
Lichid	Lichid	Emulsie
Gaz	Lichid	Spumă, Emulsie gazoasă
Solid	Gaz	Aerosol, Aerosuspensie
Lichid	Gaz	Aerosol, Aeroemulsie
Solid	Solid	Sol solid, Suspensie solidă
Lichid	Solid	Liogel, Emulsie solidă, Sisteme capilar
Gaz	Solid	Aerogel, Spumă solidă, Sistem capilar

Sisteme ultramicroeterogene tipice sînt *solurile*. În schimb *suspensiile* și, de obicei, *emulsiile* și *spumele* sînt microeterogene. Sistemele disperse se mai clasifică în *dispersii cu particule izolate* și *dispersii coerente*. În primul caz sistemul în

DISPROPORTIONARE

ansamblu este fluid, reprezentanți tipici fiind solurile și suspensiile, precum și emulsiile suficient de diluate. În dispersiile coerente particulele interacționează și astfel apar structuri tridimensionale rigide, probabilitatea de contact dintre particule fiind mai mare când ele se prezintă sub formă fibrilară sau lamelară (v. fig. 1). Reprezentanți tipici ai sistemelor coerente sînt *gelurile*. Un loc deosebit în clasificarea din tabel îl ocupă *sistemele capilare* (v. și *Capilaritate*); ele sînt solide de poroase, străbătute de canale (fisuri) umplute cu gaz sau lichid, prezentînd o suprafață specifică ridicată (deși nu sînt dispersii coloidale în accepțiunea clasică). Studiul sistemelor disperse are un caracter interdisciplinar, avînd arii suprapunere cu chimia fizică, fizica, știința materialelor, biologia și alte ramuri ale științei și tehnologiei actuale. Industria chimică (polimerizarea în emulsie, catalizatori — sub formă de sisteme capilare, lacuri, vopsele, adezivi etc.), industria petrolieră (extracția și recuperarea petrolului), geologia și tratamentul solurilor, industria minieră (flotația minereurilor), industria farmaceutică, cosmetică și alimentară (emulsii, spume, creme), știința materialelor (metalurgia pulberilor, aliaje, produse ceramice, cimenturi), știința mediului ambiant (aerosoluri, fumuri și cețuri, spume, epurarea apelor), știința și tehnologia spațială (comportamentul lichidelor sub acțiunea forțelor de tensiune superficială) sînt cîteva domenii în care apar sisteme disperse și/ sau fenomene interfaciale.

Bibl.: Sheludko, A., *Colloid Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1966; Otto, E. W., *Static and Dynamic Behaviour of the Liquid-Vapor Interface During Weightlessness*, în *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, 62 (61), 158—177 (1966); Chifu, E., *Chimie coloidală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969; Voyutsky, S., *Colloid Chemistry*, Mir Publ., Moskva, 1978; Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1980; Glinka, N., *Les systèmes dispersés et les colloïdes*, în *Chimie générale*, tome I, Ed. Mir, Moskva, 1981; Goodwin, J. W., ed., *Colloidal Dispersions*, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London, 1982.

DISPROPORTIONARE, reacție chimică de oxido-reducere prin care un element polivalent, aflat într-o combinație în stare de oxidare intermediară, trece simultan într-un compus în stare de oxidare inferioară — chiar în stare elementară —, și în altul în stare de oxidare superioară, sub acțiunea apei, prin încălzire, iluminare etc. Dintre reacțiile de d. ce au loc sub acțiunea apei fac parte:

— Dizolvarea halogenilor, cu excepția fluorului, în apă, care conduce la obținerea acizilor hipohalogenoși în amestec cu hidracizii:



— D. halogenurilor de indiu (I) în contact cu apa:



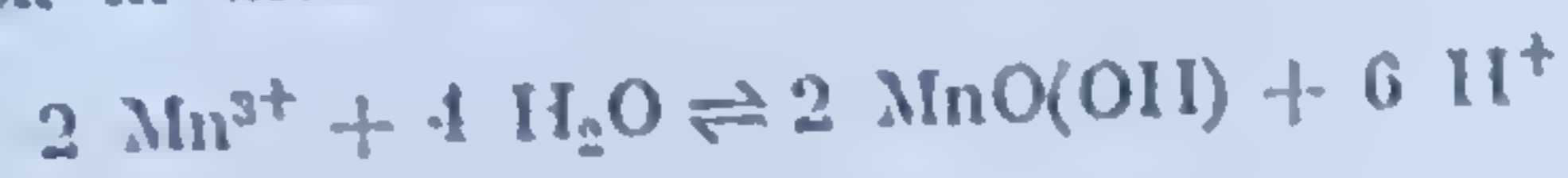
— Halogenurile de aur (I) prin tratare cu apă sau alcool, d. conform reacției:



— Compușii de reniu (V), cum sînt $ReCl_5$ și hiporenații $M^I ReO_3$ în contact cu apa, d. conform reacțiilor:



— Compușii de mangan (III) și (V) se descompun hidrolitic cu apa în urma unor reacții de d.:

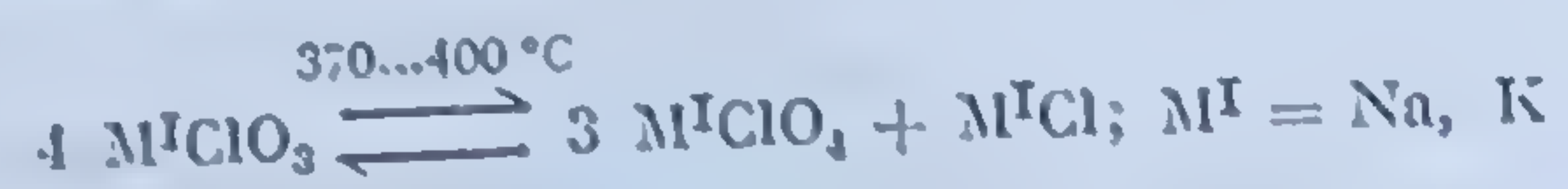


Dintre reacțiile de d. ce au loc sub acțiunea căldurii fac parte:

— Prepararea cloraților alcalini prin încălzirea hipocloriților:



— Prepararea percloraților alcalini prin încălzirea cloraților:



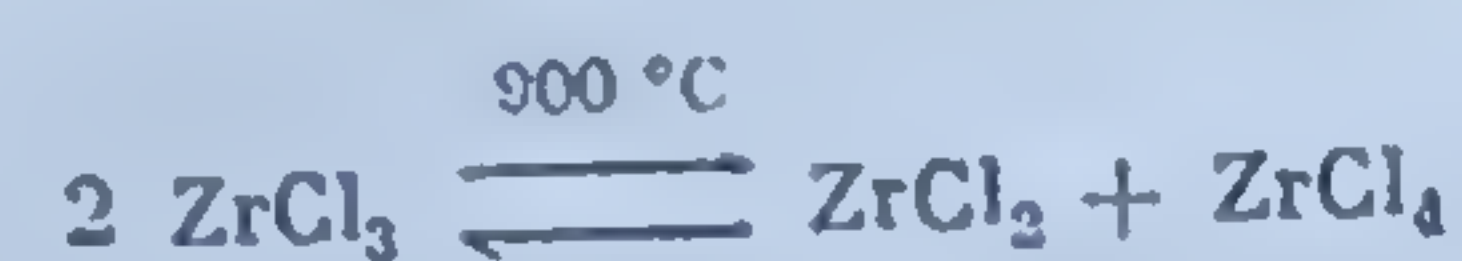
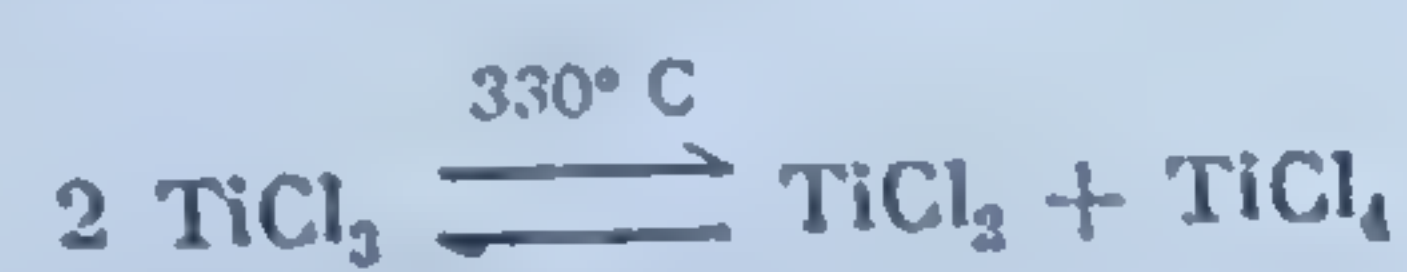
— Prin încălzire, halogenurile de germaniu (II) d. în germaniu și tetrahalogenuri de germaniu:



— Sub acțiunea căldurii sau a luminii, halogenurile de mercur (I) d. în:



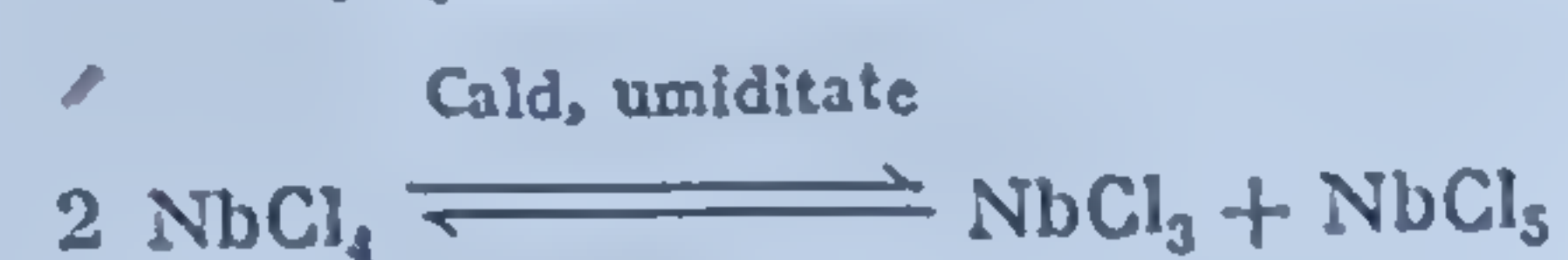
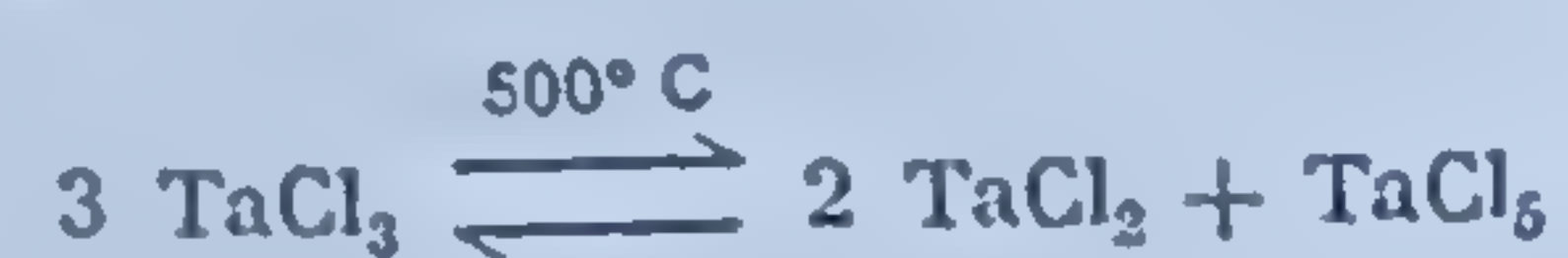
— Trihalogenurile de titan și zirconiu la încălzire d. trecînd în di- și tetrahalogenuri:



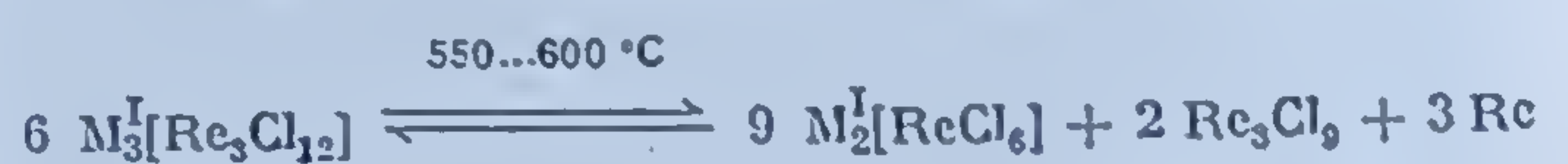
— Dihalogenurile de titan, zirconiu și hafniu, la temperaturi ridicate, d. cu formare de tetrahalogenuri și separare de metal:



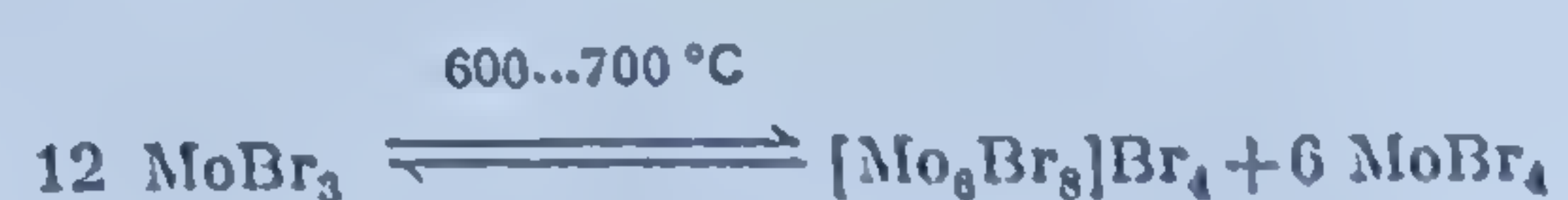
— Halogenurile de tantal (III) și niobiu (IV), la cald, d. conform reacțiilor:



— Compușii de reniu (III), (IV) prin încălzire d.:



— Clusterii de wolfram și molibden se prepară prin d. la cald a unor halogenuri:



Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

DISPROPOŢIONAREA HIDROCARBURILOR ALCHILAROMATICE, procedeu de obţinere a benzenului, xilenilor şi a altor alchilaromate. D.h.a. este un caz particular al transalchilării cu importanţă practică datorită potenţialului mare de materii prime, perspectivelor de aplicare industrială şi valorii ridicate a produselor rezultate. Reacţiile de transalchilare constau în migrarea grupei alchil de la o hidrocarbură polialchilaromatică cu pronunţat caracter bazic (tri- sau tetraalchilbenzeni) la alta cu caracter bazic mai slab (monoalchilbenzeni sau benzen). Hidrocarbura aromatică cu caracter mai bazic îndeplineşte funcţia de donor de metil, iar hidrocarbura aromatică cu mai puţine grupe alchil funcţia de acceptor. Bazicitatea, adică tendinţa de a adăuga un proton, creşte mult în ordine: benzen < toluen < *m*-xilen < mesitilen. Metadialchilbenzenii sînt baze mai tari decît izomerii cu substituenţi în poziţia *orto*- sau *para*-. În cazul reacţiilor de d.h.a., transferul grupei alchil are loc între două molecule de acelaşi fel. Dezvoltarea proceselor şi a catalizatorilor noi de disproporţionare-transalchilare permite, în primul rînd, valorificarea superioară a toluenului la benzen şi xileni şi apoi a hidrocarburilor alchilaromate C_6 (trimetilbenzeni) pentru producerea unor cantităţi mărite de xileni. Prin reacţia de disproporţionare a toluenului se formează benzen şi xileni în raportul molar 1/1. Pentru aceasta se consumă un număr dublu de moli de toluen, transferul grupei metil avînd loc de la o moleculă de toluen cu formare de benzen, la cealaltă moleculă de toluen cu formare de xileni. Reacţia de transalchilare a toluenului constă în transferul unei grupe metilice mai reactivă de la trimetilbenzeni la toluen, cu formare de xileni. Întrucît în reacţiile de disproporţionare şi transalchilare a toluenului grupa metilică scindată nu mai formează metan, iar concomitent cu benzenul se obţin şi xileni care au o valoare mai ridicată, aplicarea industrială a proceselor respective conduce la indicatori tehnico-economici mai avantajoşi decît aceia ai procesului de dezalchilare. Concomitent cu reacţiile de disproporţionare-transalchilare a hidrocarburilor alchilaromate au loc şi reacţii de izomerizare. Astfel, din aceeaşi hidrocarbură alchilaromatică, de exemplu toluenul, se obţin prin disproporţionare — la echilibru termodinamic — toţi izomerii xilenilor. Pe de altă parte, metilbenzenii formaţi în aceste reacţii se vor disproporţiona consecutiv, încît, în final, va rezulta un amestec de benzen, toluen, xileni, trimetilbenzeni, tetrametilbenzeni, penta- metilbenzen şi hexametilbenzen.

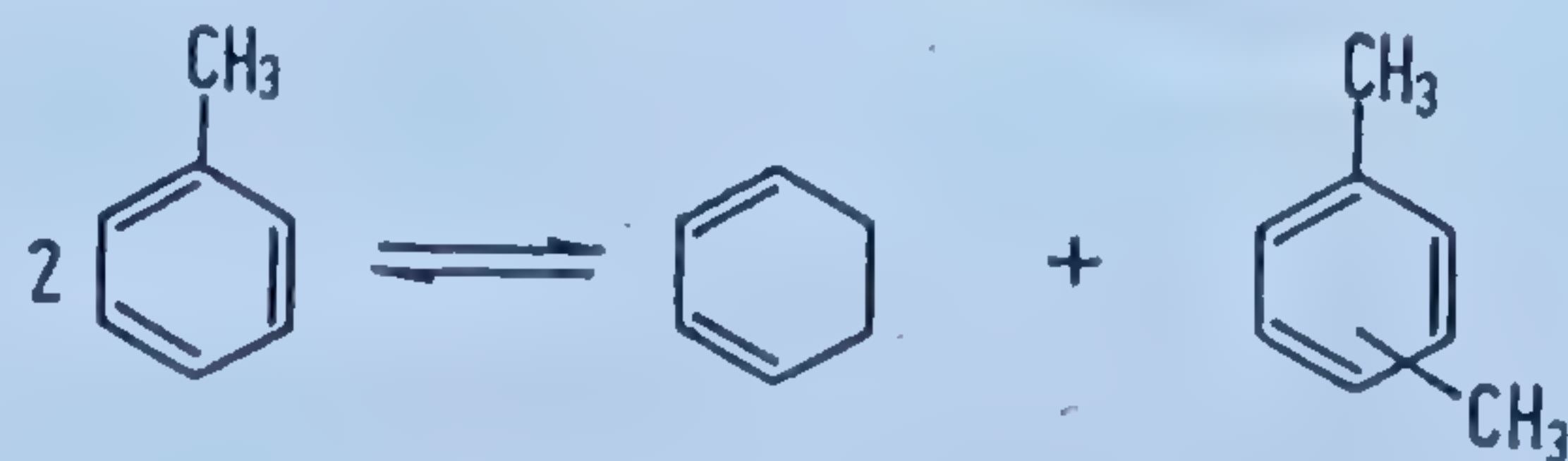
Date termodinamice. Calculele termodinamice efectuate asupra reacţiilor de disproporţionare a toluenului la benzen şi xileni (*o*-, *m*-şi *p*-), pentru intervalul de temperatură 300...1000K, arată că acestea sînt slab endoterme (0,837 kJ/mol la 800 K). Dacă se iau în consideraţie şi reacţiile concomitente de izomerizare a xilenilor la echilibru termodinamic, rezultă din calcul o căldură de reacţie de 0,77 kJ/mol la 300 K şi 1,184 kJ/mol la 1000 K. Energia liberă de reacţie are valori

pozitive mici (5,021 kJ/mol la 300 K şi 14,644 kJ/mol la 1000 K), ceea ce arată că reacţiile sînt posibile din punct de vedere termodinamic. Conversia de echilibru la 1000 K este 59,7% mol. În tabelul 1 sînt prezentate compoziţiile amestecului de reacţie la echilibru termodinamic în cazul disproporţionării toluenului. Din tabel reiese că la disproporţionările succesive şi izomerizările metilbenzenilor rezultaţi la disproporţionarea toluenului, conversia de echilibru este cuprinsă între 56—59,7% mol, în intervalul de temperatură 300...1000 K, iar conţinutul de produşi secundari (tri- şi tetrametilbenzeni) este de 3,8—4,5 % mol.

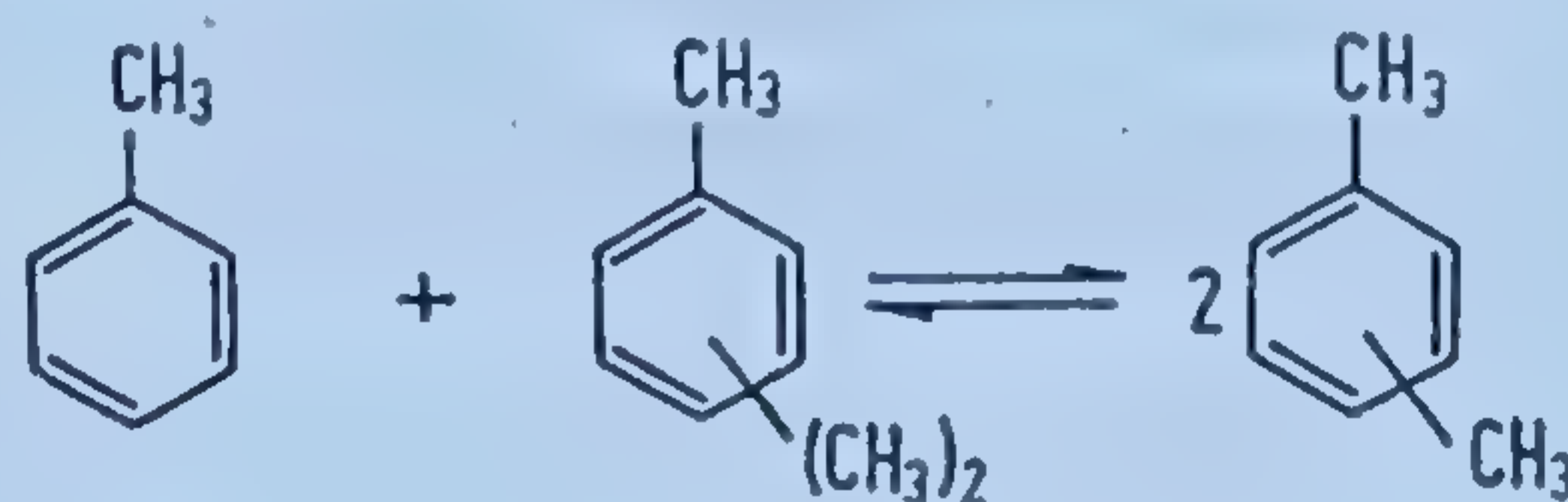
Date cinetice. Experimentările de disproporţionare a toluenului în sistem diferenţial, în prezenţa unui catalizator de tip aluminosilicat, folosind ca diluent hidrogen sau azot, efectuate în scopul caracterizării cinetice, au permis calcularea ordinului de reacţie şi a energiilor de activare. Ordinul reacţiei de disproporţionare a toluenului găsit la folosirea azotului ca diluent a fost 0,5, iar la folosirea hidrogenului 1. Energia de activare în cazul folosirii azotului ca diluent a avut valoarea 57,32 kJ/mol, determinată prin metoda Langmuir — Hinshelwood şi din prelungirea dreptelor pentru aflarea ordinului de reacţie, iar în cazul folosirii hidrogenului ca diluent 81,6 — 100,4 kJ/mol. Diferenţele între rezultatele obţinute la folosirea ca diluent a azotului şi hidrogenului pot fi explicate prin accentuarea reacţiilor secundare de cracare a toluenului în absenţa hidrogenului, fapt care duce la cocsarea concomitentă a catalizatorului şi prin aceasta la blocarea unei părţi din centrul acizilor şi la modificarea activităţii catalitice. În cazul reacţiei de transalchilare a toluenului cu trimetilbenzeni (pseudocumen) s-a găsit că reacţia este de ordinul 1 în raport cu hidrocarbura care cedează grupa alchilică (pseudocumen) şi de ordinul zero în raport cu hidrocarbura care primeşte grupa alchilică (toluen). Disproporţionarea toluenului este efectuată de obicei în fază de vapori, folosind un catalizator solid acid.

Reacţiile principale sînt:

— reacţia de disproporţionare a toluenului:



— reacţia de transalchilare a toluenului cu trimetilbenzeni.



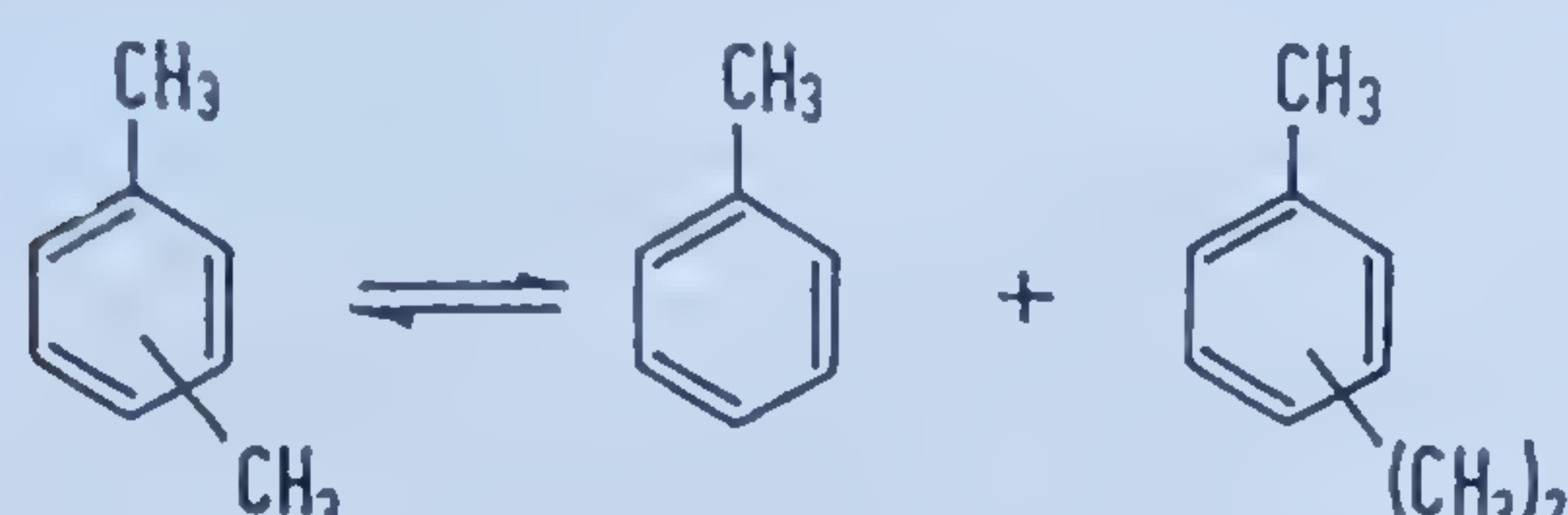
Tabelul 1

Concentraţiile de echilibru termodinamic în reacţia de disproporţionare a toluenului (% mol)

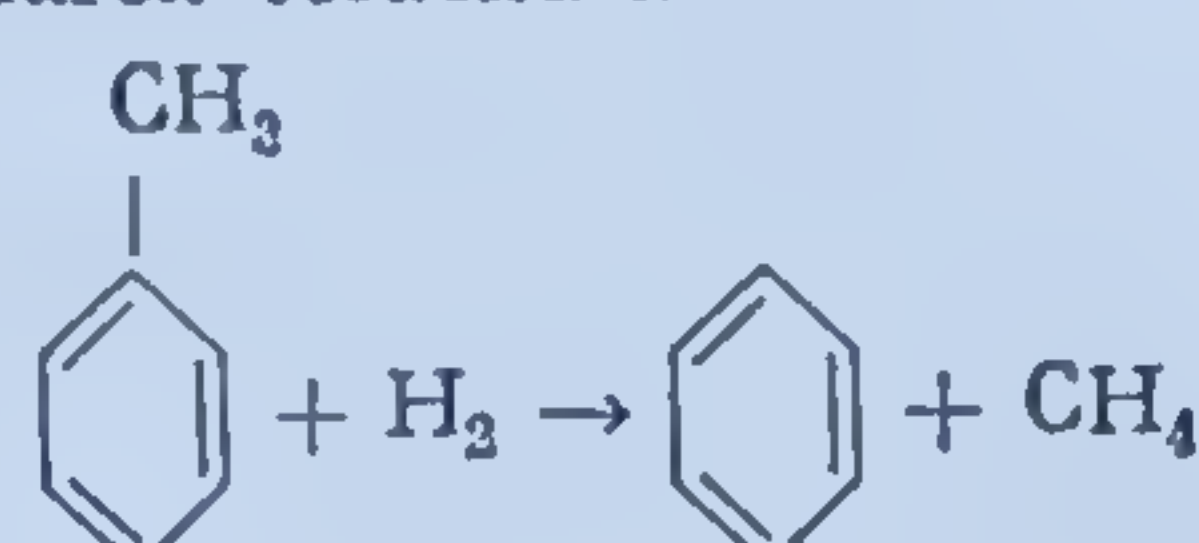
Temperatura K	Benzen	Toluen	<i>o</i> -Xilen	<i>m</i> -Xilen	<i>p</i> -Xilen	Hemimeliten	Pseudocumen	Mesitilen	Izoduren
300	30,0	44,0	3,5	13,4	5,3	0,1	2,1	1,4	0,2
400	30,2	43,1	4,2	12,9	5,6	0,2	2,5	1,1	0,2
500	31,2	42,2	4,6	12,5	5,5	0,2	2,5	1,0	0,3
600	31,5	41,7	5,0	12,2	5,5	0,3	2,6	0,9	0,3
700	31,9	41,1	5,3	12,0	5,4	0,4	2,6	0,9	0,4
800	32,0	40,6	5,8	11,9	5,4	0,4	2,7	0,8	0,4
900	32,3	40,6	5,9	11,6	5,2	0,5	2,6	0,8	0,5
1000	32,4	40,3	6,1	11,5	5,2	0,5	2,7	0,8	0,5

Reacțiile secundare sînt:

— disproporționarea xilenilor:



— hidrodezalchilarea toluenului



În realitate mai au loc și alte reacții secundare care constau în: ruperea inelului aromatic, formarea produșilor mai grei (fluoren, naftalină și derivați) și a cocsului. De regulă pentru prevenirea reacțiilor secundare și de depunere a cocsului pe catalizator, disproporționarea toluenului se efectuează în prezența hidrogenului. În mod similar pot avea loc reacțiile de disproporționare a etilbenzenului, izopropilbenzenului, dietilbenzenilor, diizopropilbenzenilor, metilnaftalinei și a altor polialchilbenzeni. Disproporționarea-transalchilarea hidrocarburilor alchilaromate are loc după un mecanism ionic.

Procese de disproporționare și transalchilare a hidrocarburilor alchilaromate aplicate industrial

Plină în prezent s-au aplicat numai procesele de disproporționare a toluenului și de transalchilare a toluenului cu trimetilbenzeni (fracția C_9^+). Importanța economică și cu perspective de aplicare industrială prezintă și disproporționarea trimetilbenzenilor la xileni și tetrametilbenzeni. Acest proces poate asigura o valorificare superioară a potențialului mare de trimetilbenzeni din benzinele de reformare catalitică și de piroliză și reprezintă o sursă suplimentară de xileni și tetrametilbenzeni (duren) pentru chimizare. Într-o instalație industrială în S.U.A. la rafinăria Houston a Societății Atlantic Richfield Company, pusă în funcțiune în 1970, se face disproporționarea-transalchilarea toluenului într-un reactor cu pat mobil de catalizator. Această instalație este cuplată cu o instalație de reformare catalitică a benzinelor, în care se obțin, în afară de benzină cu cifra octanică ridicată, cantități mărite de benzen și xileni fără a fi necesare investiții suplimentare. Capacitatea instalației de disproporționare-transalchilare a toluenului este 10 700 t/an benzen și 101 000 t/an xileni și a condus la o creștere a producției de xileni de 83 % și de benzen de 21 %. În Japonia, procesul de disproporționare a fost aplicat industrial din 1969 de Societatea Toyo Rayon în

instalația de disproporționare a toluenului de la Kawasaki care are un reactor adiabatic cu pat fix de catalizator ce prelucurează 70 000 t/an toluen, rezultând — în cazul în care se lucrează cu 4 % mol C_9 — 29 000 t/an benzen și 39 000 t/an xileni, iar în cazul cînd se lucrează cu 25 % gr. C_9 în alimentare — 18 000 t/an benzen și 50 000 t/an xileni. Ulterior, aceste procese au fost aplicate industrial și în alte țări (U.R.S.S., R.P. Chineză etc.). La instalațiile industriale menționate se utilizează ca materie primă toluenul în cazul procesului de disproporționare sau amestecul de toluen-alchilaromate C_9^+ , în cazul procesului de transalchilare, valorificîndu-se astfel toluenul excedentar și fracțiile de alchilaromate mai grele, care în mod curent sînt introduse în benzine. Fracțiile C_9^+ consumate în procesele de transalchilare au un conținut ridicat de trimetilbenzeni. Se pot folosi atît fracțiile de alchilaromate de la instalațiile de reformare catalitică, cît și acelea de la instalațiile de piroliză. Procesele realizate industrial au un caracter flexibil, sistemul de reacție putînd funcționa atît pe disproporționare, cît și pe transalchilare, produsul de reacție rezultat introducîndu-se în sistemul de separare a hidrocarburilor aromatice de la instalațiile de reformare catalitică sau de piroliză a benzinelor. Deși există date de literatură pentru procese de disproporționare-transalchilare efectuate în fază lichidă cu catalizator Friedel-Crafts sau catalizatori solizi alumino-silicați, procesele efectuate în fază de vapori cu catalizatori solizi acizi de tipul alumino-silicați sintetici sau naturali, acid halosulfonic-alumină, heteropoliacid-alumină, B_2O_3 -alumină, Cr_2O_3 - B_2O_3 -alumină, catalizatori cu BF_3 , AlF_3 -alumină apar ca fiind mai de perspectivă. Majoritatea cercetărilor referitoare la reacțiile de disproporționare sau transalchilare au fost făcute cu catalizatori de tipul alumino-silicați cristalini cu diferite adaosuri prin schimb ionic sau prin impregnare. Raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ din catalizatori variază în limitele 2,5/1 — 10/1, temperatura de reacție 350...550°C, iar presiunea 1 — 50 bar. În ultimul timp s-au studiat catalizatori pentru procesul de disproporționare a toluenului la benzen și xileni în care proporția izomerului *para*- este în exces față de concentrațiile lor normale de echilibru, avînd loc o formare selectivă a *para*-xilenului. Acești catalizatori sînt de tip alumino-silicați cristalini modificați, avînd un raport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cel puțin 12/1. Procesele de disproporționare sînt efectuate în absența sau în prezența unui diluent — hidrogen, azot, CO_2 etc. Hidrogenul folosit are rolul de a diminua depunerea de cocs și de a prelungi durata de funcționare a catalizatorului. Raportul molar H_2 /hidrocarbură este 1/1 — 25/1, de preferință 6/1, iar viteza spațială 0,5—2 h^{-1} . Schema unei instalații tipice pentru disproporționarea-transalchilarea toluenului, avînd un reactor adiabatic cu pat fix de catalizator, este prezentată în fig. 1.

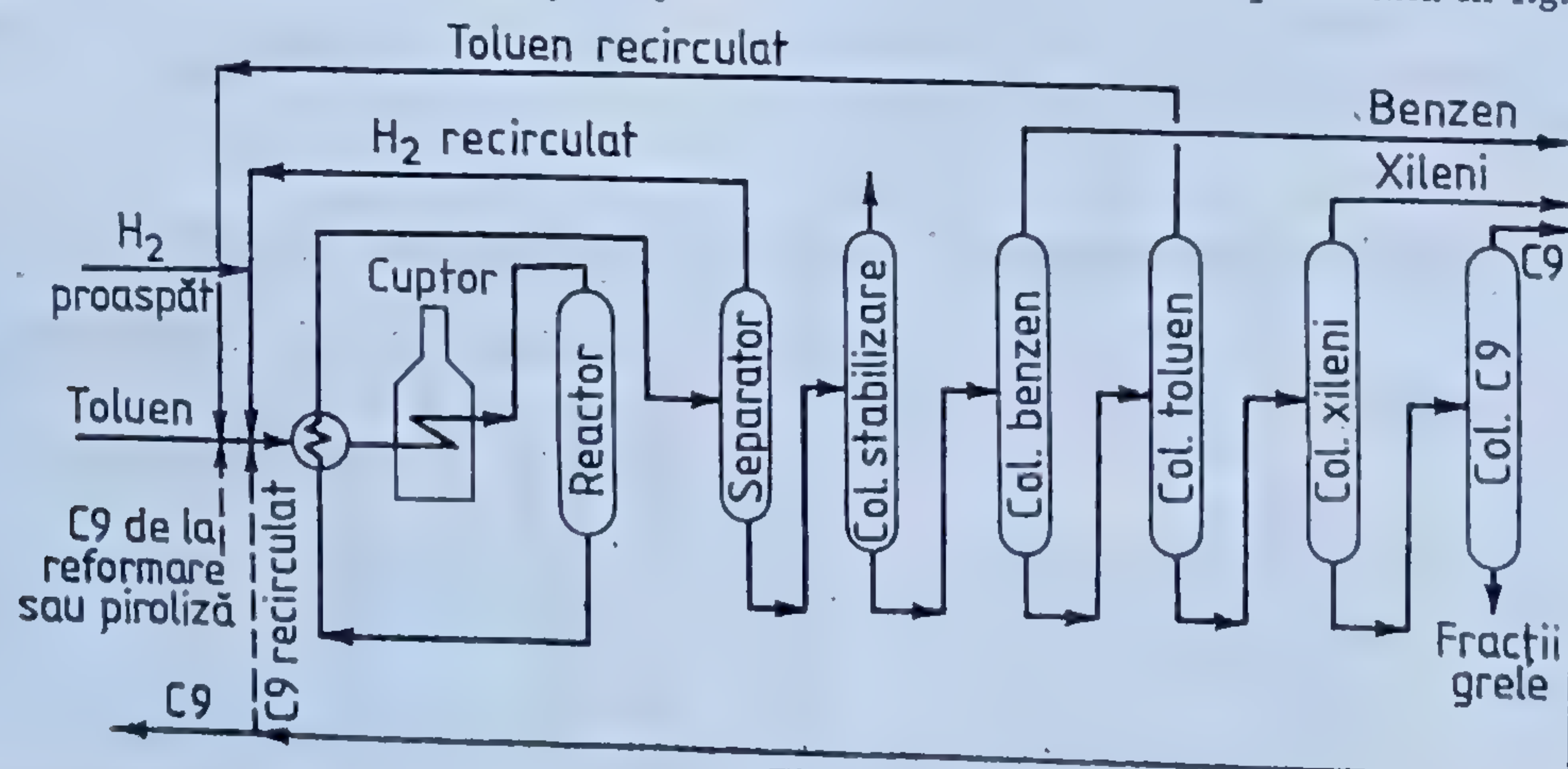


Fig. 1.

Fluxul tehnologic de disproportionare-transalchilare este următorul: toluenul, ca atare, sau în amestec cu trimetilbenzenii (hidrocarburi C_6) și hidrogenul este preîncălzit și adus în reactorul adiabatic în care au loc reacțiile menționate, la temperatura de reacție $340...530^\circ\text{C}$, presiunea $10-50$ bar și raportul molar H_2 /hidrocarbură $5-12:1$. Sistemul catalitic are stabilitate, este regenerabil și conduce la conversie și selectivitate ridicată. Produsul de reacție este trecut prin schimbătorul de căldură și prin răcitor și condus la separatorul de gaze, unde se separă hidrogenul de fracția lichidă. Hidrogenul se recirculă în reacție, iar produsul lichid se trece la coloana de stabilizare. La partea superioară se obține fracția de hidrocarburi ușoare, iar produsul de la baza coloanei se trece în coloana de separare a benzenului care iese pe la vârful coloanei. Produsul de la baza coloanei este trecut în coloana de separare a toluenului. Toluenu obținut la vârful coloanei este recirculat în reacție, iar produsul de la bază este trecut în coloana de separare a xilenilor. Fracția de xileni este preluată de instalațiile de separare. *Orto*-xilenul se obține prin fracționarea amestecului, iar *para*-xilenul prin cristalizare sau prin adsorbție pe site moleculare, *meta*-xilenul recirculându-se la instalațiile de izomerizare. Produsul de la baza acestei coloane se introduce în coloana de separare a hidrocarburilor C_6 (trimetilbenzen), care sînt recirculate în cazul cînd se aplică transalchilarea în scopul reducerii consumului de toluen sau pentru mărirea producției de xileni.

Date tehnico-economice. În tabelul 2 sînt prezentate datele tehnico-economice tipice pentru un raport molar xileni/benzen = 1, cu recircularea hidrocarburilor aromatice C_6 , rezultate din proces, și pentru un raport 2,1 în cazul cînd se adaugă în alimentare 25% gr. C_6 .

Tabelul 2

Date tehnico-economice tipice pentru procesul de disproportionare-transalchilare

Date tehnico-economice	Unități de măsură	Cazul X/B=1 ($C_6=4\%$ mol)	Cazul X/B = 2,1 ($C_6=25\%$ gr.)
Alimentare			
Toluen	kg	1000	750
Aromate C_6^+	kg		250
H_2 proaspăt	kg	4	4
Produsi de reacție			
Benzen	kg	414	252
Xileni	kg	561	716
C_{10}^+	kg	10	17
Gaze reziduale	kg	19	19
Utilități			
Energie electrică	kWh	73	78
Abur	t	1,5	1,6
Apă de răcire ($\Delta t = 10^\circ\text{C}$)	t	2,6	2,8
Combustibil	kJ	$2,51 \cdot 10^6$	$3,34 \cdot 10^6$

De menționat că benzenul rezultat are puritate mare (99,99%), iar amestecul de xileni corespunde compoziției de echilibru termodinamic: 23 — 25% *p*-xilen, 20 — 25% *o*-xilen, 48 — 55% *m*-xilen și 1 — 2% etilbenzen, fiind convenabil pentru producerea de *p*- și *o*-xilen.

DISPROSIU, Dy, element chimic din grupa lantanidelor, Z 66, A 162,50, structura stratului electronic exterior $4f^{10}6s^2$, stări de oxidare (III) și (IV). Numele derivă din limba greacă *dysprositos* (greu de obținut). A fost descoperit de Lecocq de Boisbaudran, în 1886, cu ajutorul spectrelor de

absorbție într-un amestec foarte complex. În 1906 a fost obținut de G. Urbain prin fracționarea etilsulfatilor; acesta l-a izolat sub formă de Dy_2O_3 galben-verde-pal și l-a determinat spectrul UV și susceptibilitatea magnetică. Este conținut în scoarța terestră $4,7-7,5 \cdot 10^{-4}\%$ în pămînturi ytrice. Are 6 izotopi naturali: ^{160}Dy (0,0524%), ^{158}Dy (0,0902%), ^{160}Dy (2,294%), ^{161}Dy (18,88%), ^{162}Dy (25,53%), ^{163}Dy (24,97%) și ^{164}Dy (28,18%) și 6 izotopi artificiali: $^{163}\text{Dy}(\text{Tl}, e^-, T = 1,25 \text{ mîr})$, $^{163}\text{Dy}(\beta^-, \gamma, T = 2,35 \text{ h})$, $^{159}\text{Dy}(T = 134 \text{ d})$, $^{160}\text{Dy}(T = 82 \text{ h})$. În stare metalică a fost preparat în 1945. Se obține prin electroliza sărurilor topite sau pe cale metalotermică prin reducerea DyF_3 cu calciu metalic, cînd rezultă Dy 99,9%. Prin distilare se poate separa pur de celelalte lantanolde. Pe cale artificială se obține prin iradierea Dy_2O_3 cu neutroni, pe baza reacției nucleare: $^{164}\text{Dy}(n, \gamma) ^{165}\text{Dy}$ și ^{166}Dy . Este un metal cu luciu argintiu care se poate conserva timp îndelungat, fără a se altera. Cristalizează în structură hexagonal compactă, d 8,565, p. t. $1475...1500^\circ\text{C}$, p. f. 2600°C , coeficient de dilatare termică $8 \cdot 10^{-6}$ și rezistivitatea $130 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ la temperatura ordinară. Este singurul element cunoscut care prezintă o succesiune de stări para-, antiferro- și feromagnetice. Raza ionului de Dy^{3+} este 0,908 Å. Starea de oxidare caracteristică este 3+, sărurile sale fiind intens colorate în galben. Au fost semnalate și combinații în starea de oxidare 4+.

— *Oxidul*, Dy_2O_3 , substanță albă-crem, cristalizează în rețea cubică, d 7,81, paramagnetică $\mu_B = 10,6$, solubilă în acid, adsoarbe ușor CO_2 din aer și se carbonatiază, are proprietăți catalitice. Se obține la calcinarea oxalatului, în 900°C , sau a sulfatului de d., la roșu-alb.

— *Hidroxidul*, $Dy(OH)_3$, precipitat alb-gelatinos sau cristale hexagonale insolubile în apă, se descompune la 205°C . Soluția coloidală este colorată în albastru. Se obține prin precipitarea ionului de Dy^{3+} cu soluții de hidroxid de amoniu.

— *Fluorura*, DyF_3 , precipitat gelatinos sau cristale ortorombice, d 7,465, p.t. 1357°C , p.f. 2227°C ; insolubilă în apă și acizi diluați, este atacată de acid sulfuric conc. și bisulfid de potasiu topit. Solubilă în fluoruri alcaline, dă fluoruri duble, ca de exemplu Na_3DyF_6 .

— *Clorura*, $DyCl_3$, cristale frumoase în formă de fluturași alb-gălbui, cu luciu sidefos, d 3,67, p.t. 680°C , p.f. 1800°C ; higroscopică, se conservă în vid. Foarte ușor solubilă în apă cu degajare de căldură și un sfîrlit, rezultînd o soluție galbenă. În apă hidrolizează ușor cu reacție acidă. În aer și în prezență de vapori de apă dă clorură hidratată $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ ce separă cristale monocline, higroscopice, care încep să piardă apa la 115°C . $DyCl_3$ este solubilă în alcool. Încălzită în aer se transformă în oxiclurură $DyOCl$, paete galben-verzi, solubile în HNO_3 și H_2SO_4 . Formează săruri duble: $5PtCl_4 \cdot 4DyCl_3$ și $5PtCl_4 \cdot 4DyCl_3 \cdot 42H_2O$. Se obține prin tratarea Dy_2O_3 cu un amestec de clorură și diclorură de sulf.

— *Bromura*, $DyBr_3$, albă-incoloră, p.t. 881°C , p.f. 1477°C , higroscopică, solubilă în apă cu un sfîrlit, ușor hidrolizabilă, solubilă în alcool și acetonă. Se obține din Dy_2O_3 cu HBr (gaz) la cald și vapori de protoclorură de sulf.

— *Iodura*, DyI_3 , pudră verde-gălbui, higroscopică, solubilă în apă, piridină, alcool și acetonă, p.t. 955°C , p.f. 1317°C , în aer trece ușor în iodură bazică.

— *Sulfura*, Dy_2S_3 , dimorfă: α -brun-violetă și β -galbenă, d 6,47, d 6,08. Se obține din acțiunea H_2S asupra sulfatului sau clorurii de d. anhidre.

— *Azotatul*, $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, cristale galbene, monocline, d 3,159 p.t. $88,6^\circ\text{C}$ solubil în apă și alcool, foarte higroscopic, încălzit la $150...300^\circ\text{C}$ trece în nitrat bazic $Dy_2O_3(NO_3)_8 \cdot 20H_2O$. Are proprietăți asemănătoare cu ale azotatului de bismut.

— *Sulfatul*, $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, cristale galben-lămlie, d 3,11 solubil în apă 4,83 g la 100 cm^3 , la 20°C , hidrolizează. Încălzit la 360°C pierde toată apa. Este stabil pînă la roșu, după care se transformă în Dy_2O_3 .

DISTEN

DISTEN, Al_2SiO_5 , una din cele trei stări alotropice ale silicatului de aluminiu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (celelalte fiind andaluzitul și sillivanitul). Numele derivă din limba greacă *di* (dublu) iar *stereo* (rezistent), fapt care se referă la diferența durității după două direcții. Teoretic conține 63,1% Al_2O_3 și 36,9% SiO_2 , iar sub forma de amestec izomorf conține de obicei 1–2% Fe_2O_3 , 1–8% Cr_2O_3 și în cantități mici CaO , MgO , FeO , TiO_2 . Cristalizează în sistemul triclinic, clasa pinacoidală, avînd habitusul cristalelor sub formă columnară, alungită sau turtite după axa *c*, fiind, respectiv, prismatic sau tabulare, formînd foarte frecvent macle. Uneori se întîlnesc și concreșteri de cristale radiar divergente. Varietățile pure sînt transparente-translucide cu luciu sidefos-sticlos. Este colorat în albastru de intensități diferite, uneori verde-galben, mai rar incolor sau negru. Prezintă luciu sticlos, iar pe suprafețele de clivaj, uneori apare sidefos. O proprietate caracteristică a *d.* este duritatea, care, în funcție de direcția în cristal, are valori diferite: 4,5 pe fața (100) paralel cu alungirea cristallului; 6 perpendicular pe ea și 7 pe fețele (010) și (110). Este casant și clivează perfect după (100) și bine după (010); *d* 3,56–3,68. Se recunoaște ușor după culoarea albastră și după duritatea sa diferită, după direcție. Încălzit nu se topește, nu se dizolvă în acid clorhidric, iar prin calcinare, în prezența de azotat de cobalt, se colorează în albastru-închis. Se întîlnește în sisturile cristaline, mai ales, în gnaisturi și micașturi unde se formează prin metamorfozarea rocilor bogate în alumina la presiuni mari, respectiv la adîncimi mari. Se găsește asociat în afară de mîce, cu corindonul, turmalina, uneori cu rutilul, staurolitul, andaluzitul și alte minerale componente ale rocilor metamorfice. Este prezent și în aluviuni, unde trece prin alterarea rocilor. Rocile care conțin *d.* în asociație cu andaluzitul și sillimanitul se utilizează la fabricarea materialelor refractare de calitate superioară asemănătoare porțelanului, rezistent la acizi și care oferă avantaje apreciable în comparație cu cuarțul și alte materiale refractare, la fabricarea unor izolatori speciali, bujiilor de aprindere, creuzetelor pentru turnarea oțelului, țevilor pentru piro-metre etc. Aceste aplicații se datoresc faptului că prin prăjire, la temperaturi ridicate, formează *mullit* [$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$], cu structură fibroasă ori încrucișată, și sticlă de cristobalit, cu proprietăți refractare însemnate, rezistență mecanică mare și inerție chimică față de acizi, baze, chiar și HF. Mineralele de *d.* se folosesc și pentru obținerea prin metode electrotermice a unui aliaj de siliciu și aluminiu, numit *silumin*. Varietățile limpezi se utilizează ca pietre semiprețioase. Mari zăcămintele de *d.* aproape compact se găsesc în India de Nord, Carolina de Nord (S.U.A.), Brazilia și U.R.S.S. (Uralul de Sud). În țara noastră este prezent în sisturile cristaline din Munții Făgărașului și Munții Semenicului.

Sin. *Cianit*

DISTILARE, operație unitară prin care componentii mai volatili ai unui amestec lichid sînt separați de componentii mai puțin volatili, printr-un proces de vaporizare și condensare. În cazul *d.* diferențele între temperaturile de fierbere ale constituenților amestecului se traduc în presiuni de vapori diferite, astfel că, la temperatura de fierbere a amestecului, compoziția vaporilor nu este aceeași cu a lichidului. Vaporii, cu o concentrație mai mare de componente volatili (cu temperatură de fierbere mai coborîtă), sînt condensați separat și formează *distilatul*. Lichidul nevaporizat, conținînd, în special, componente greu volatili (cu punct de fierbere mai ridicat), constituie *reziduul*. Termenul *d.* denumește, prin tradiție, și operații care nu sînt decît aproximativ corelate cu definiția dată. Distilarea lemnului, a cărbunilor de pămînt sînt procese în care transformările fizice sînt însoțite și de transformări chimice; similitudinea cu *d.* este dată de faptul că, și în aceste cazuri, apar vaporizări și condensări. O caracteristică a *d.* este că toți componentii amestecului sînt prezenți atît în faza lichidă, cît și în vapori, volatilitatea lor fiind comparabilă. Obținerea unor săruri solide din soluții

supuse vaporizării și condensării nu este *d.* căci solidul, în condițiile de lucru, este practic nevolatil. Avantajele *d.*, în raport cu alte operații de separare, constau în simplitatea realizării, obținerea într-o singură operație, sau într-un șir minim de operații a componentilor unui amestec, în stare de puritate avansată, absența unei faze suplimentare anume introduse în sistem pentru a facilita separarea (ceea ce ar presupune operații ulterioare de separare, ca în cazul absorbției sau extracției), crearea cu ușurință a noii faze (vapori, condensatul) prin încălzire sau răcire. Consumul termic reprezintă, prin costul său, un dezavantaj de ordin economic al *d.* Un alt dezavantaj rezultă din faptul că *d.* presupune vehicularea unor vapori (deci volum mare și cost ridicat al utilajelor). *D.* este dificil sau imposibil de aplicat atunci cînd componentii care urmează să fie separați au puncte de fierbere apropiate (cazul unor amestecuri de hidrocarburi din serii omoloage, al amestecului apă-apă grea etc.). Avantajele citate, numeroasele variante ale operației de *d.*, fac ca, prin numărul și capacitatea instalațiilor, *d.* să constituie cea mai importantă operație de transfer de masă, cea mai răspîndită metodă industrială de separare.

Echilibru lichid-vapori. Pentru un sistem lichid-vapori binar (alcătuit din două substanțe), fig. 1, *a* prezintă variația presiunii de vapori a componentilor puri A (mai volatil) și B, în planul (*P*, *T*) apropiat și, respectiv, în planul (*P*, *T*) depărtat. Faptul că substanța A este mai volatilă se traduce prin presiuni de vapori mai mari ale lui A, față de B, la orice temperatură. Cele două curbe se extind de la punctul triplu (T_A , respectiv T_B) la punctul critic (C_A , respectiv C_B). O suprafață dublă, racordată pe curbele presiunilor de vapori ale componentilor puri, separă domeniul de lichid de cel de vapori, pentru orice compoziție *x* (fracție molară de component mai volatil în lichid) cuprinsă între 0 și 1. Forma acestei suprafețe rezultă din secțiunile $P=\text{const}$ și $T=\text{const}$, reprezentate în fig. 1. Diagrama temperatură-compoziție (*diagrama de fierbere*, fig. 1, *b*) redă variația temperaturii de fierbere și a celei de condensare pentru un amestec (cele două valori nu coincid, ca în cazul substanțelor simple). Temperatura de fierbere a unui amestec lichid este temperatura la care apar primele bule sau la care condensează ultimele cantități de vapori. Temperatura de condensare a amestecului este temperatura la care, în vapori, apar primele picături (punct de rouă) sau la care sfîrșește vaporizarea lichidului. Valorile $T_{f,A}$ și $T_{f,B}$ corespund, pe diagramă, punctelor de fierbere ale substanțelor A și B, pure (temperaturi egale cu cele de condensare ale lui A și B). Pentru un amestec de compoziție corespunzătoare punctului *L*, temperatura de fierbere este ordonata punctului *P*, iar temperatura de condensare, ordonata punctului *M*. Încălzind amestecul figurat de punctul *L*, la atingerea temperaturii ce corespunde punctului *P*, amestecul lichid începe să fiarbă. Compoziția vaporilor degajați este redată de abscisa punctului *R*, situată la dreapta punctului *L*. Vaporii vor fi așadar mai bogați în component A, volatil. Scăderea continuă a concentrației lui A în soluție este ilustrată de traseul $P-N$. Traseul $R-M$ redă scăderea treptată a concentrației lui A în faza de vapori, concentrație care rămîne, însă, tot timpul, mai mare decît în lichid. Această observație explică, principial, posibilitatea separării prin distilare. Cînd întreaga cantitate de lichid s-a vaporizat (punctul *N*), compoziția vaporilor (punctul *M*) este identică cu a lichidului inițial. Punctul *V* reprezintă supraîncălzirea vaporilor degajați la sfîrșitul fierberii. Diagrama de fază la temperatură constantă (*diagrama presiunilor*, fig. 1, *c*) prezintă variația presiunilor parțiale ale celor doi componente, p_A și p_B și a sumei lor, în funcție de compoziție, în lichid (curba p_BEp_A), respectiv în vapori (curba p_BDp_A). Diagrama entalpie-concentrație (diagrama Ponchon, fig. 2, *a*) redă legătura dintre entalpiile lichidului în fierbere (H'), a vaporilor în echilibru cu el (H'') și compoziția amestecului. În fig. 2, *b* este reprezentată în relația diagramei Ponchon cu diagrama de fierbere. Izotermele $A-B$, $C-D$ etc. din fig. 2, *a* au, așa cum se

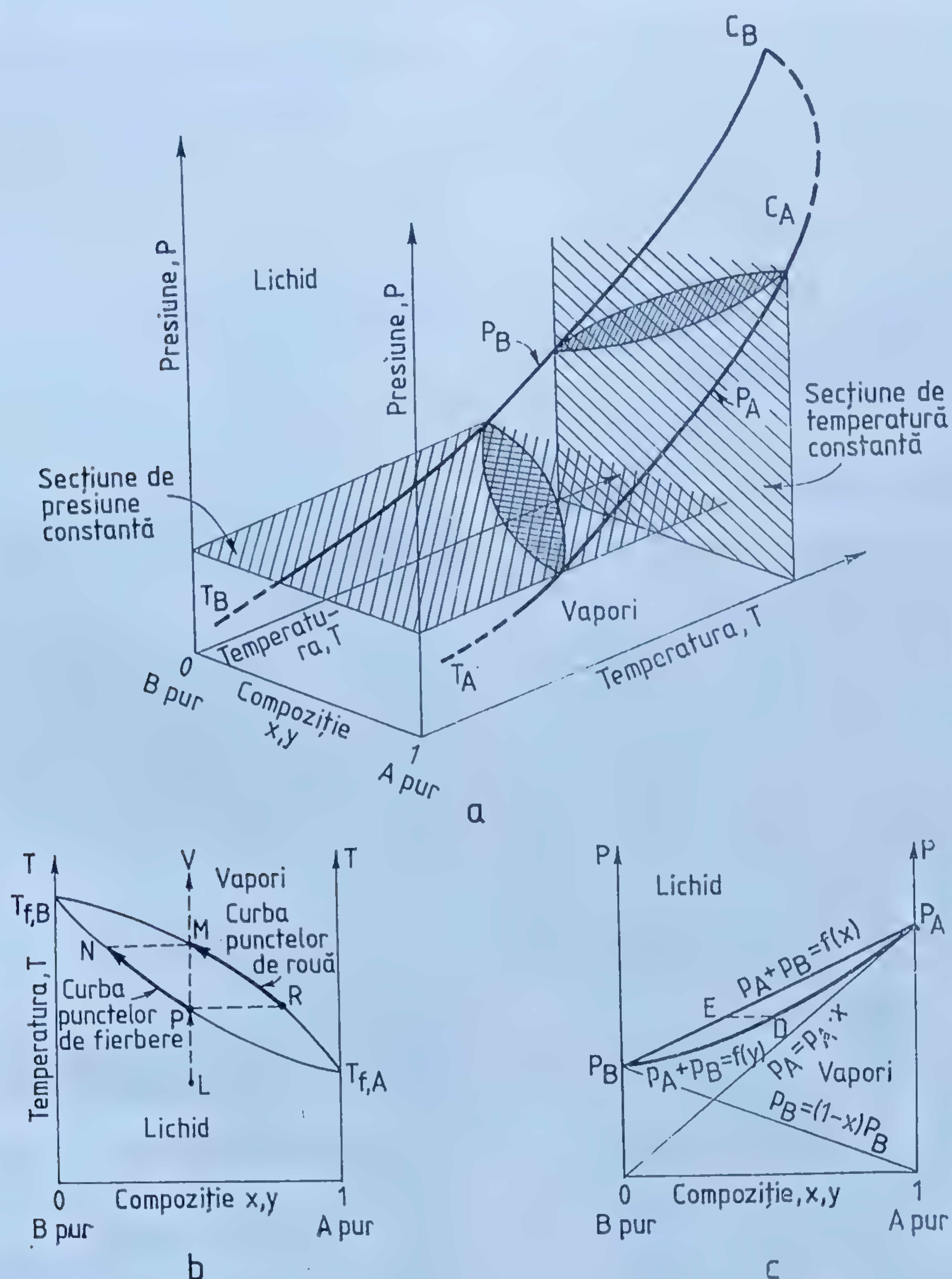


Fig. 1. Diagrame de echilibru lichid-vapori:

a — echilibrul în coordonate presiune-temperatură-compoziție; b — diagrama de fierbere (temperatură-compoziție); c — diagrama presiunilor (presiune-compoziție); x și y — fracțiile molare ale componentului mai volatil, în lichid, respectiv în faza de vapori.

observă, panta variabilă. Ele unesc, ca și dreptele $M-N$, $P-R$, $E-D$ din fig. 1, punctele aflate în echilibru termodinamic (drepte de legătură, conode). Coordonatele extremităților conodelor pot fi reprezentate într-un sistem de axe $x-y$, ca în fig. 3 (diagrama de echilibru). Diagrama de echilibru este trasată la temperaturi cuprinse între temperaturile de fierbere ale componentilor puri, pentru amestecuri care fierb la presiune constantă. Dacă amestecul este ideal (forțele intermoleculare prezente în amestec nu diferă de cele existente în constituenții puri), echilibrul lichid-vapori, rezultă în între-

gime, din caracteristicile componentilor puri. Presiunea parțială a lui A în faza de vapori, aflată în echilibru cu faza lichidă, este produsul dintre fracția molară a substanței A, x_A , în lichid și presiunea de vapori a acestuia, considerat pur și aflat la temperatura de fierbere a amestecului, P_A (legea lui Raoult):

$$p_A = x_A \cdot P_A \quad (1)$$

Analog, pentru componentul B, considerat mai puțin volatil:

$$p_B = x_B \cdot P_B \quad (2)$$

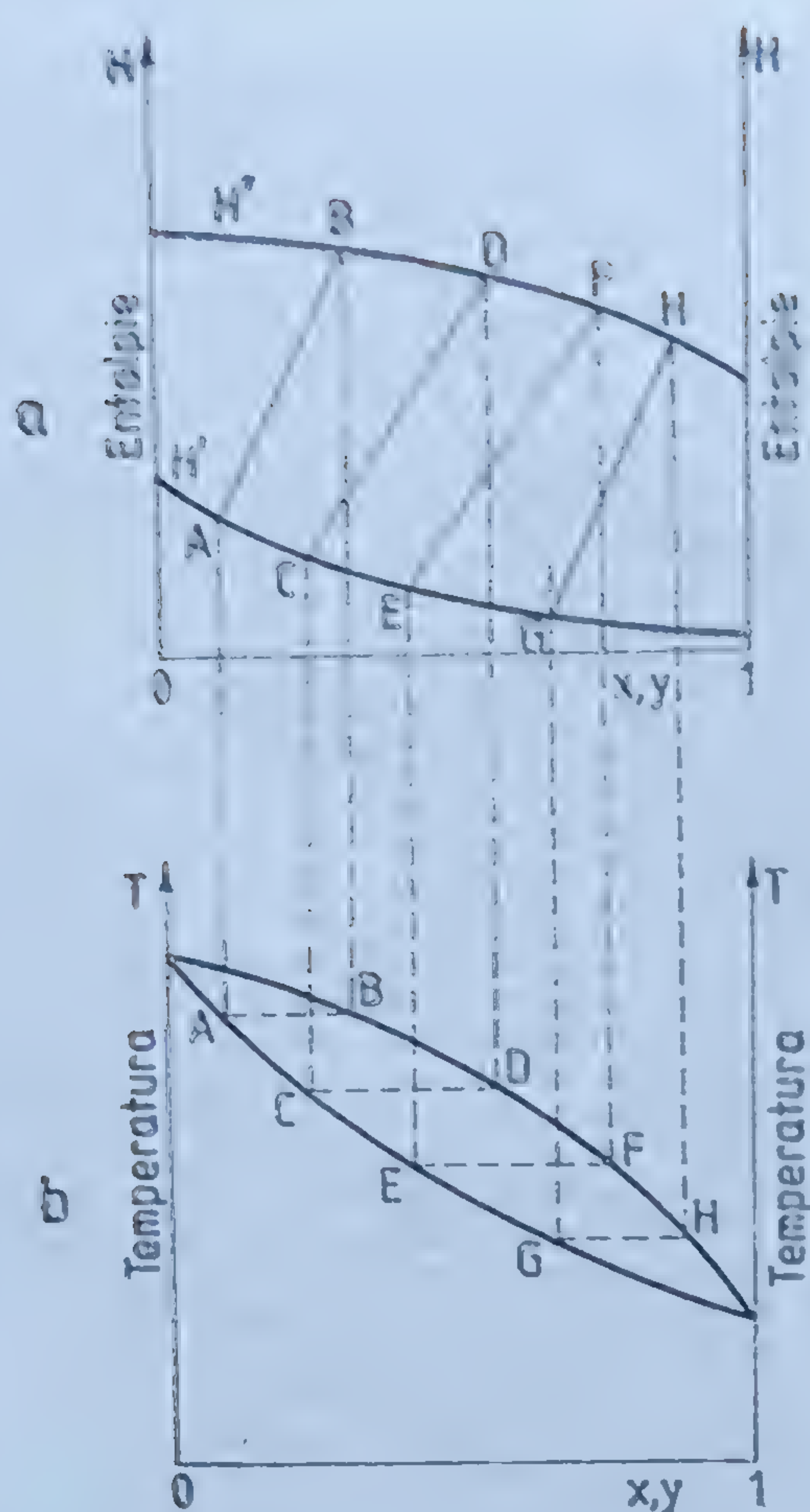


Fig. 2. Diagrama de echilibru în coordonate entalpie-concentrație (a) și legătura sa cu diagrama de fierbere (b).

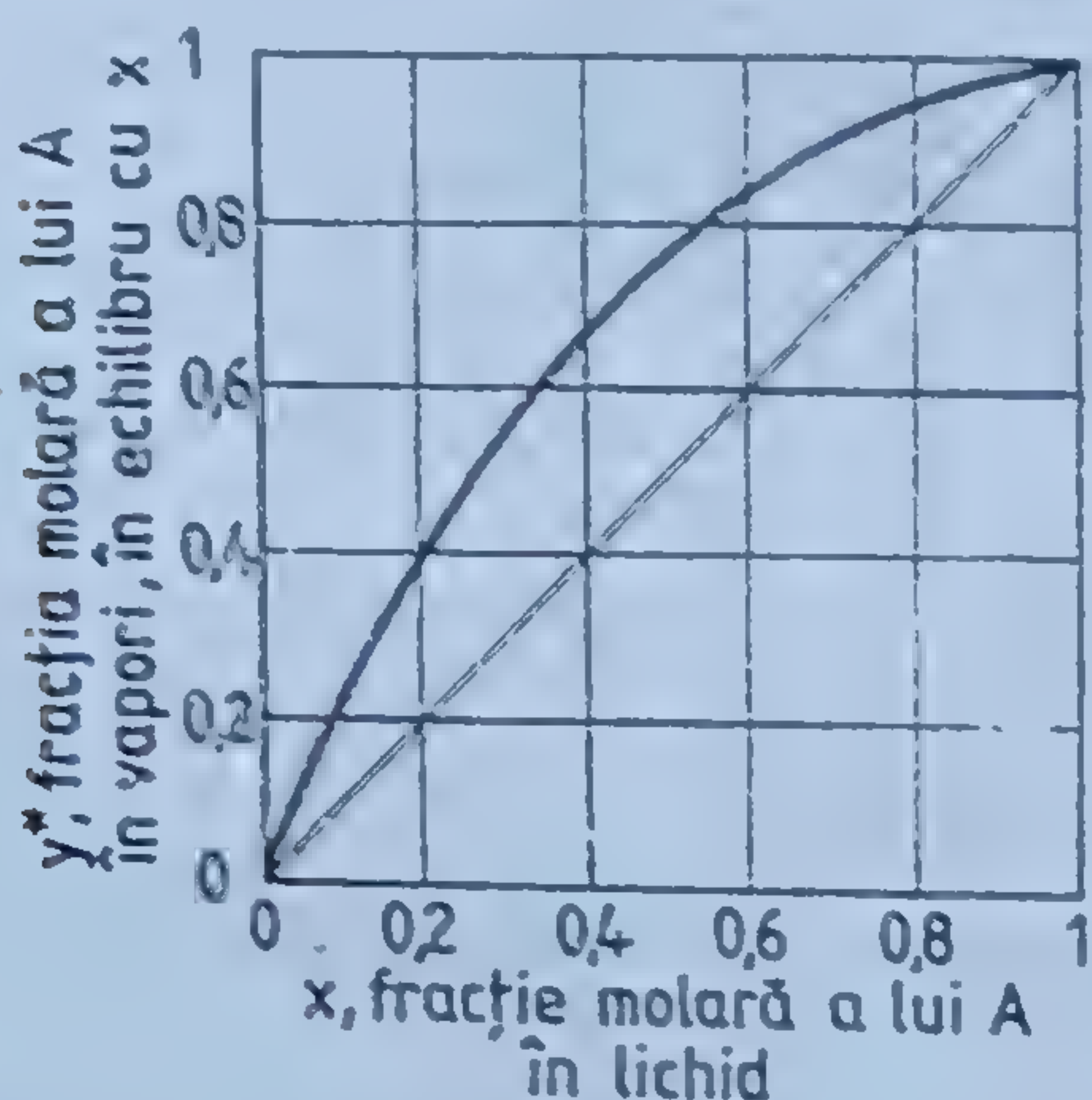


Fig. 3. Diagrama de echilibru (x - y).

Dacă vaporii prezintă proprietățile gazelor ideale, se aplică legea lui Dalton:

$$P_A = P \cdot y_A \quad (3)$$

în care P este presiunea totală, iar y_A — fracția molară de component volatil în faza de vaporii. Rezultă:

$$P \cdot y_A = x_A \cdot P_A \quad (4)$$

Se definesc volatilitățile componentelor A și B și volatilitatea relativă, respectiv cu relațiile:

$$\alpha_A = \frac{P_A}{x_A}; \alpha_B = \frac{P_B}{x_B}; \alpha_{AB} = \frac{\alpha_A}{\alpha_B} \quad (5)$$

Pentru amestecuri binare ideale:

$$\alpha_A = P_A; \alpha_B = P_B; \alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{y_A \cdot x_B}{x_A \cdot y_B} \quad (6)$$

Cu relațiile următoare între fracțiile molare ale celor doi constituenți ai amestecului:

$$x_B = 1 - x_A; y_B = 1 - y_A \quad (7)$$

rezultă:

$$y_A = \frac{\alpha_{AB} x_A}{1 + x_A(\alpha_{AB} - 1)} \quad (8)$$

expresie care permite calculul echilibrului cunoscând volatilitatea relativă (ecuația lui Fenske). Volatilitățile caracterizează ușurința de separare a unui amestec omogen, lichid, prin d. În general, aceste mărimi variază cu parametri de stare, dar, pentru un mare număr de amestecuri, constanța volatilităților constituie o simplificare ce nu introduce erori însemnate în calcule. Se apreciază că valori $\alpha_{AB} > 2$ permit o separare ușoară prin d.: dacă $\alpha_{AB} < 1,2$ separarea prin d. devine dificilă. Exemple de amestecuri ideale sînt cele formate din amestecuri de substanțe organice din serii omologe. Legea lui Dalton se aplică, în general, vaporilor aflați la presiuni sub 200 kPa. Sistemele neideale nu se supun legii lui Raoult (în lichid) și legii lui Dalton (în vaporii). Comportarea neideală a fazei lichide este descrisă de o relație similară ecuației (1), în care apare un coeficient de activitate („model Raoult”):

$$P_A = \gamma_A x_A P_A^* \quad (9)$$

Coeficientul γ_A este puternic influențat de compoziție și temperatură și mai puțin de presiunea amestecului lichid. Pentru $\gamma_A = 1$, se regăsește legea lui Raoult. Deviațiile de la această lege sînt pozitive dacă $\ln \gamma_A > 0$ (deci $\gamma_A > 1$) și negative dacă $\ln \gamma_A < 0$ (deci $0 < \gamma_A < 1$). Deviațiile pozitive apar în amestecuri de substanțe puternic disimilare, care prezintă tendința separării spontane a lichidului în straturi imiscibile. Deviațiile negative se întîlnesc în amestecuri care formează complecși în faza lichidă (de exemplu, sistemul cloroform-acetat de etil).

Cu unele modificări, procedeele de d. ale amestecurilor ideale se aplică și sistemelor neideale. Există criterii precise de provocare și control al neidealității, de alegere a substanțelor de adaos care ușurează separarea. Valorile coeficienților de activitate se obțin, teoretic, din ecuația Gibbs-Duhem, integrînd-o în diverse ipoteze. În literatura de specialitate se găsesc un mare număr de relații de calcul ale coeficienților de activitate, aplicabile unui număr mai mare sau mai mic de sisteme, pentru diferite intervale de variație ale parametrilor de stare. Se citează:

— Ecuațiile Van Laar (cele mai simple):

$$\ln \gamma_A = \frac{A^*}{\left(1 + \frac{A^* x_A}{B^* x_B}\right)^2}; \ln \gamma_B = \frac{B^*}{\left(1 + \frac{B^* x_B}{A^* x_A}\right)^2} \quad (10)$$

— Ecuațiile lui Margules (folosite deosebi pentru determinarea coeficienților de activitate ce prezintă maxime și minime):

$$\ln \gamma_A = x_B^2 [A^* + 2x_A(B^* - A^*)] \quad (11)$$

$$\ln \gamma_B = x_A^2 [B^* + 2x_B(A^* - B^*)]$$

— Ecuațiile lui Wilson (cele mai utilizate):

$$\ln \gamma_A = 1 - \ln(x_A + \Lambda_{AB}x_B) - \frac{x_A}{x_A + \Lambda_{AB}x_B} - \frac{\Lambda_{BA}x_B}{x_B + \Lambda_{BA}x_A} \quad (12)$$

$$\ln \gamma_B = 1 - \ln(x_B + \Lambda_{BA}x_A) - \frac{x_B}{x_B + \Lambda_{BA}x_A} - \frac{\Lambda_{AB}x_A}{x_A + \Lambda_{AB}x_B}$$

Constantele numerice A^* , B^* , Λ_{AB} , Λ_{BA} se determină experimental. Se fac progrese remarcabile în direcția predicției coeficienților de activitate și a echilibrului lichid-vapori din analiza structurii moleculelor și din proprietățile termodinamice ale componentelor puri. Importanța studiului în detaliu al echilibrului în sisteme binare, ideale sau neideale, rezultă din faptul că tratarea sistemelor multicomponente se face plecând de la datele de echilibru ale tuturor amestecurilor binare posibile de format cu substanțele date. Pentru redarea comportării neideale a fazei de vapori se introduce fugacități, în loc de presiuni. Coeficienții de fugacitate Φ_A^V , Φ_A^L , rezultă din ecuațiile de stare pentru gaze reale sau din corelații experimentale ce includ parametri reduși. Ecuația (4) se transcrie, pentru sisteme reale, cu abateri importante de la comportarea ideală:

$$Py_A \Phi_A^V = x_A P_A \gamma_A \Phi_A^L \quad (13)$$

În multe sisteme (amestecuri de hidrocarburi ușoare, de exemplu), o relație de echilibru larg utilizată are forma:

$$y_i = K_i(T, P)x_i \quad (14)$$

pentru fiecare component i , din amestec.

PROCEDEE DE D.

— **D. simplă, discontinuă** (diferențială), folosește un singur echilibru lichid-vapori și constă din încălzirea unei cantități (șarje) de amestec într-un fierbător (blaz de distilare) și condensarea vaporilor formați, într-un schimbător de căldură adiacent (condensator de vîrf). Schema instalației este redată în fig. 4. Operația se desfășoară atîta timp cît compoziția masei

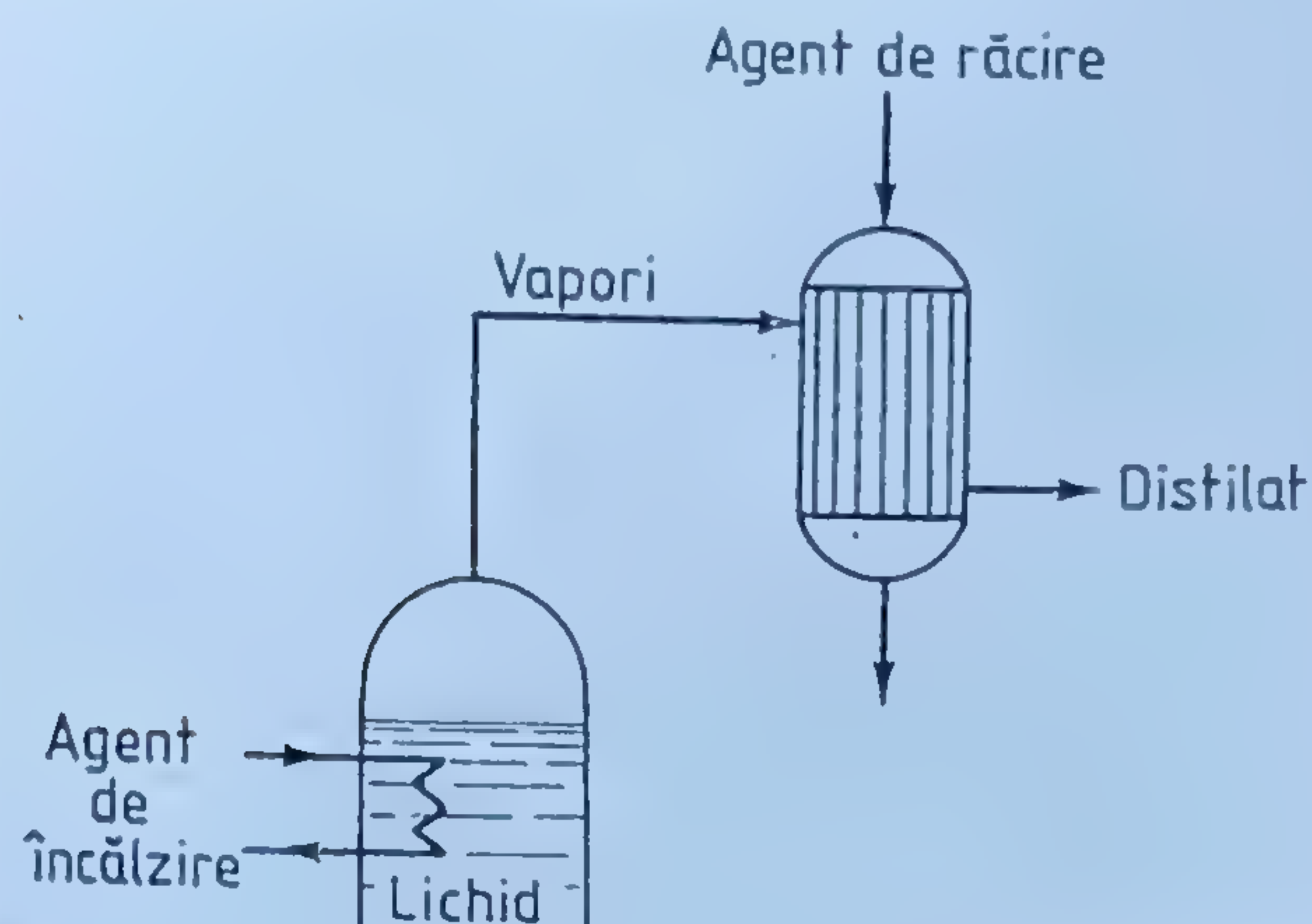


Fig. 4. Schema unei instalații de distilare simplă, discontinuă.

din blaz sau a distilatului nu a atins o valoare prescrisă. Între cantitatea de lichid inițială (L_0 , de compoziție x_0) și cantitatea finală de lichid rămasă în blaz (L_f , de compoziție x_f), relația este:

$$\ln \frac{L_0}{L_f} = \int_{x_f}^{x_0} \frac{dx}{y-x} \quad (15)$$

Ecuația (15), completată cu o relație de echilibru, este folosită în dimensionarea aparatelor de distilare de acest tip.

— **D. simplă, continuă**, se deosebește de procedeul precedent prin faptul că blazul este alimentat și produsul de vîrf, ca și o cantitate din lichidul din blaz sînt evacuate continuu. Cu această observație privind operarea, structura instalației este identică celei din fig. 4. Relația de dimensionare este și ea similară ecuației (15):

$$\ln \frac{L_0}{L_f} = \frac{1-e}{e} \int_{x_f}^{x_0} \frac{dx}{(x-y) + (x_0-x)/e} \quad (16)$$

în care e este gradul molar de d. (raportul dintre debitul D al vaporilor și debitul L_a , de lichid alimentat).

— **D. în echilibru sau integrală** (flash distillation), este frecvent utilizată în rafinării. Operația decurge continuu și constă în vaporizarea parțială a lichidului, vaporii și lichidul rămîind tot timpul în contact. Un separator de faze și schimbătoare de căldură permit, apoi, obținerea celor două fracții (distilat și lichid rezidual). Conceptul de d. în echilibru este folosit la analiza și realizarea aparatelor de d. cu mai multe trepte. Astfel, pe fiecare taler teoretic are loc o vaporizare la echilibru.

— **Rectificarea (fracționarea) continuă** este o succesiune de vaporizări și condensări (d. repetate) datorate schimbului de căldură și de masă între vaporii și lichidul care circulă în contracurent în utilaj. Numărul mare de d. permite realizarea unor purități avansate ale distilatului și rezidului, în comparație cu procedeele de d. deja descrise. Aparatele de d. vor fi construite astfel, încît să asigure un contact interfazic cît mai bun. Acest contact poate avea loc în trepte succesive (pe talere) sau neîntrerupt, de-a lungul unor straturi de corpuri granulare (umpluturi). Dimensionarea tehnologică a coloanelor de rectificare constă în deducerea numărului de talere sau a înălțimii de strat de umplutură care realizează puritatea dorită a distilatului și a rezidului. Metodele de dimensionare pot fi grupate în metode bazate pe echilibrul interfazic sau pe cinetica transferului de masă.

Metode la echilibru. În fig. 5 este reprezentată structura obișnuită a unei instalații de rectificare a unui amestec lichid în

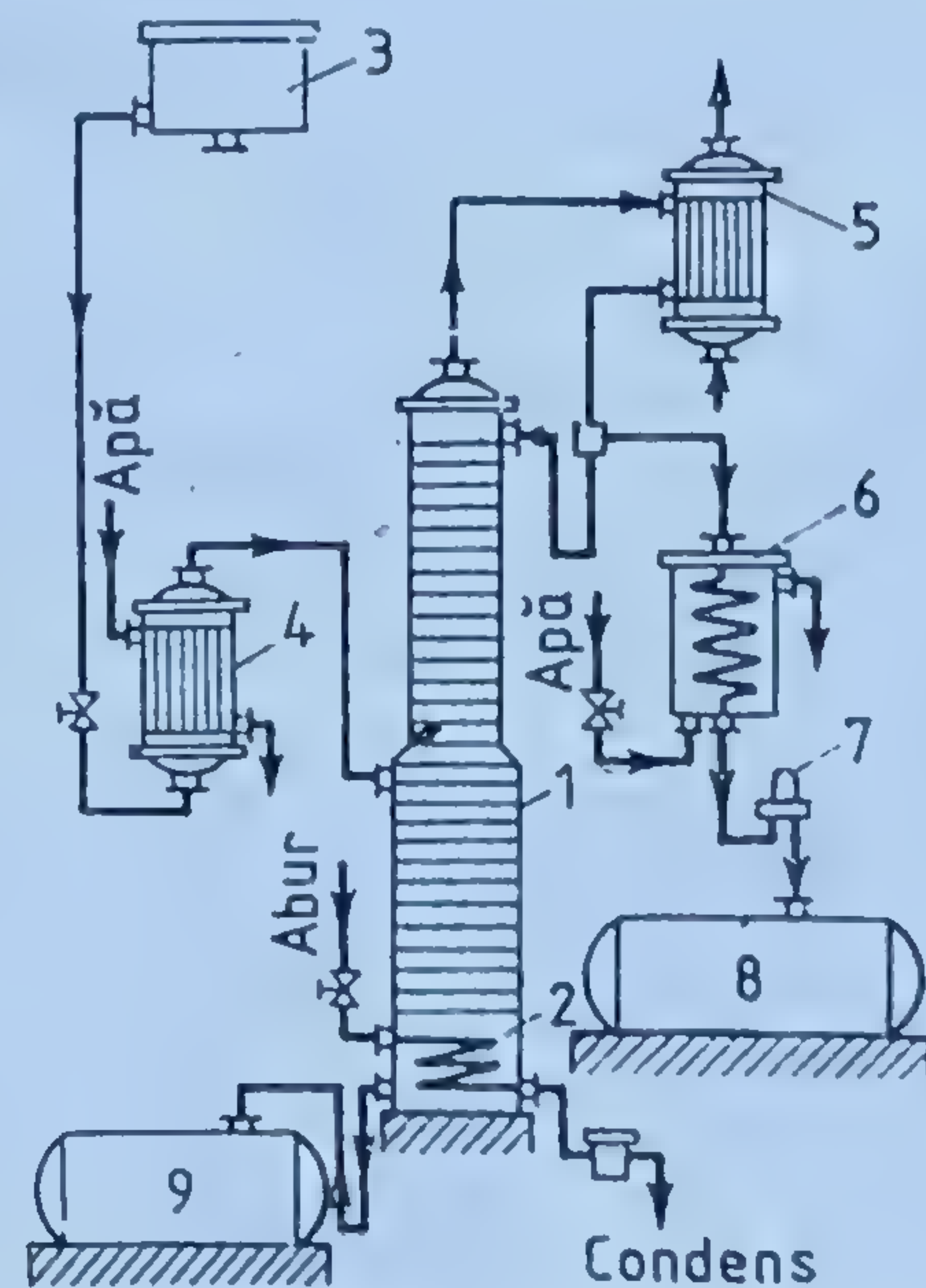


Fig. 5. Schema unei instalații de rectificare continuă: 1 — coloană de rectificare cu talere; 2 — rezervor de alimentare; 3 — schimbător de căldură pentru încălzirea amestecului supus separării; 4 — condensator de vîrf; 5 — răcitor; 6 — lanternă de control; 7 — rezervor pentru fracția ușoară (distilat); 8 — rezervor pentru fracția grea (reziduu).

două fracții. Metodele la echilibru consideră contactul interfazic realizat pe unități de transfer (talere). Amestecul de rectificat (de exemplu un amestec binar) este introdus pe un anumit teler (teler de alimentare, a cărei poziție, în succesiunea de talere ale coloanei, constituie obiectul unor studii speciale) și curge din teler în teler, epuizându-și, treptat, conținutul de component volatil; el ajunge în fierbătorul (blazul) de la baza coloanei unde este parțial vaporizat. O parte din zestrea de lichid de la baza coloanei este continuu evacuată ca produs de blaz (reziduu). Vaporii formați aici urmează traseul invers lichidului, îmbogățindu-se treptat în component volatil. Vaporii total condensați (de obicei fără răcire sub punctul de fierbere) la vârful coloanei constituie fracția ușoară (distilatul, cu concentrația maximă de component volatil). O parte din distilat este reintrodusă, lichidă, în coloană (reflux), iar restul este evacuat ca produs de vîrf. Refluxul ușurează condensarea vaporilor substanței mai puțin volatile. Presiunea și temperatura sînt maxime în blaz și minime în vîrf. Fiecare teler al coloanei constituie o treaptă de contact interfazic. Contactul este ideal și telerul este numit *teoretic*, dacă vaporii și lichidul de pe teler sînt în echilibru termodinamic (perechile de puncte $M-N, P-R$ din fig. 1, b corespund lichidului și vaporilor care respectă aceste condiții). Amestecarea lichidului, pe teler, este considerată perfectă (model de circulație R), astfel că lichidul are aceeași compoziție, în fiecare punct al telerului). Metoda McCabe-Thiele de determinare a numărului de talere teoretice, deși înlocuită din ce în ce mai mult cu metode mai exacte, prezintă avantajul ilustrării intuitive a fenomenelor ce au loc într-o coloană cu talere, evidențiind mărimi caracteristice și limitări ale rectificării, ca procedeu de separare. Ipotezele metodei sînt: — vaporizare molară constantă, reflux molar constant (debitele molare V și L de vapor și lichid, raportate la 1 mol distilat sînt constante în fiecare din cele două secțiuni ale coloanei, secțiunea de concentrare, situată deasupra telerului de alimentare și secțiunea de epuizare, aflată sub acest teler); — neglijarea căldurii de amestecare a fazelor pe teler; — componenții amestecului au călduri de vaporizare molare constante (dacă ele diferă, se atribuie substanțelor mase molare fictive, astfel încît ipoteza aceasta să fie respectată); coloana este operată continuu, adiabatic (nu există pierderi de căldură); volatilitate relativă constantă, de-a lungul coloanei. Următoarele date se presupun cunoscute: — debitul molar de alimentare, F , raportat la 1 mol de distilat, concentrația sa, x_F , și starea sa termică; — concentrațiile în produs volatil ale distilatului și reziduiului, x_D , x_W (gradul de separare al componenților); — presiunea de operare; — debitul (rația) de reflux, L , raportat la 1 mol distilat, precum și starea sa termică; — datele fizice privind proprietățile substanțelor din amestec, inclusiv o relație de echilibru (de exemplu ecuația Fenske).

Dintr-un bilanț global de materiale al coloanei rezultă:

$$F = W + 1 \quad (17)$$

în care cifra 1 reprezintă 1 mol distilat, iar W — debitul molar de reziduu, raportat la 1 mol de distilat. Într-o diagramă (x, y) (fig. 3), perechile de puncte $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ reprezintă coordonatele unor puncte de pe curba de echilibru și caracterizează compoziția lichidului și vaporilor de pe talerele 1, 2, ..., n ale coloanei. Punctele de coordonate $(x_n, y_1), (x_1, y_2), \dots, (x_n, y_{n+1})$, caracterizînd compoziția lichidului și vaporilor între talere, sînt colineare, aparținînd unor drepte de operație. Dreapta de operație pentru partea de sus a coloanei (deasupra alimentării) este *dreapta de concentrare*, a cărei ecuație este:

$$y = x_D + \frac{L}{L+1} (x - x_D) \quad (18)$$

Analog este definită *dreapta de epuizare*, pentru porțiunea inferioară a coloanei

$$y = x_W + \frac{L+F}{L+1} (x - x_W) \quad (19)$$

Cele două drepte de operație sînt concurente pe verticala x_F , dacă alimentarea coloanei se face cu lichid la temperatura de fierbere. Numărul de talere teoretice se obține ducînd o linie în trepte (fig. 6) în spațiul delimitat de curba de echi-

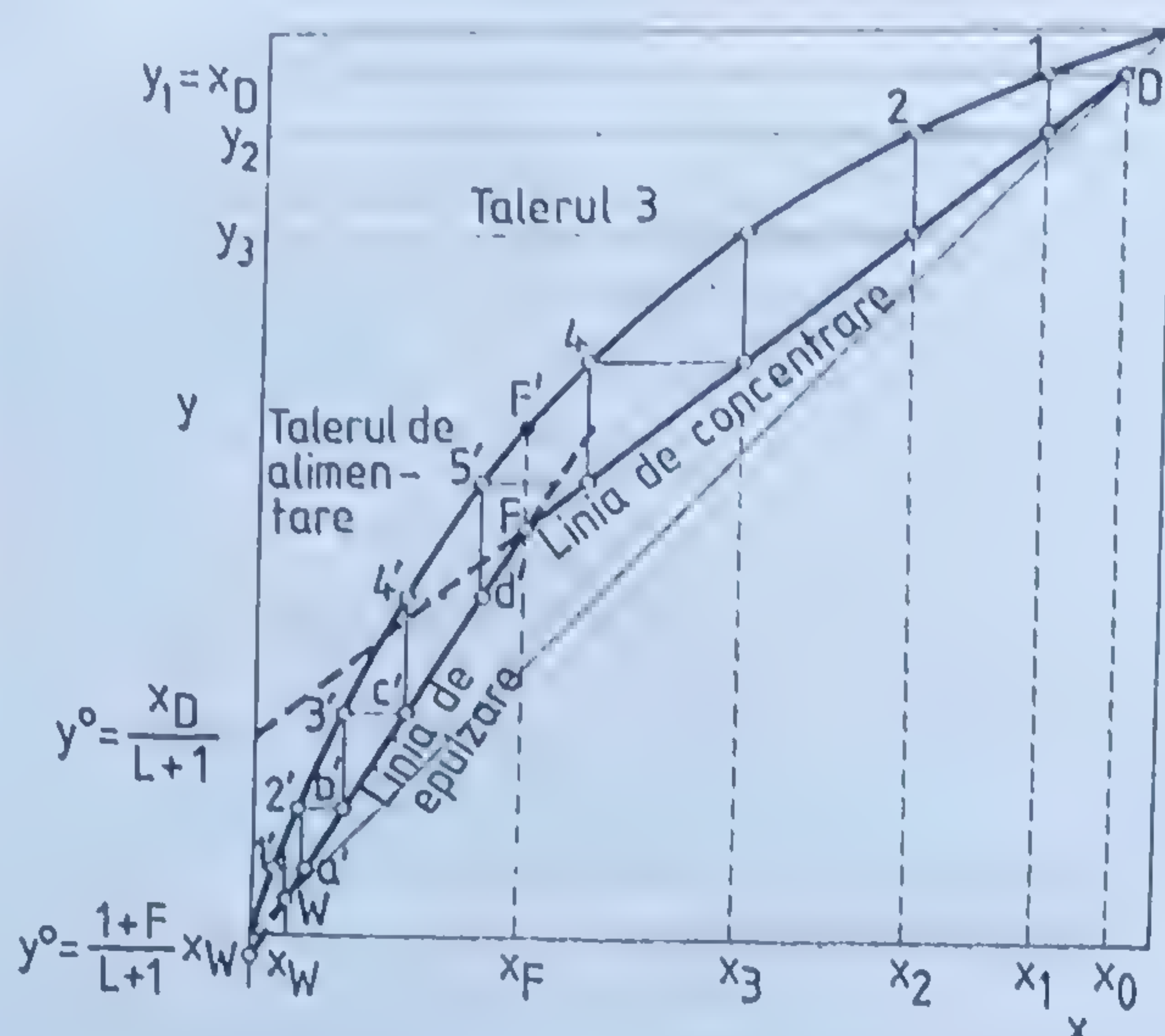


Fig. 6. Determinarea numărului de talere teoretice folosind metoda McCabe-Thiele.

libru și de dreptele de operație, începînd cu punctul D , care reprezintă compoziția distilatului, pînă ce se depășește verticala x_W . Numărul de palieri al liniei în trepte reprezintă numărul de talere teoretice necesar separării impuse. Din examinarea acestei diagrame rezultă că rectificarea permite o purificare avansată a celor două fracții, dar nu poate produce o separare totală (compuși puri). În acest caz, punctele D și W ar coincide cu colțurile diagramei și numărul de palieri al liniei în trepte (deci numărul de talere) ar deveni infinit. Numărul de talere scade dacă dreptele de operație și curba de echilibru sînt mai depărtate sau dacă x_D și x_W sînt mai apropiate de x_F . El crește dacă intersecția F a dreptelor de operație se apropie de punctul de intersecție al verticalei x_F cu graficul curbei de echilibru. Poziția dreptelor de operație este controlată, pentru un anumit amestec și o anumită alimentare, F , de rația de reflux, L . Dacă refluxul este total, deci dacă întreaga cantitate de vaporii formați la vârful coloanei este condensată și reintrodusă în coloană, dreapta de operație coincide cu dreapta WD . Numărul de talere teoretice este, în acest caz, minim, dar producția coloanei este nulă. Refluxul este minim dacă dreptele de operație se întîlnesc pe curba de echilibru. Producția coloanei nu mai este nulă, dar numărul de talere necesare separării crește la infinit. O valoare optimă a refluxului rezultă dintr-o analiză economică, ilustrată calitativ în fig. 7. Poziția refluxului optim este abscisa minimului curbei costului total. În fig. 8 se reprezintă un sistem binar cu o valoare falsă a refluxului minim. Cazul a fost semnalat pentru prima oară de Brown (1950) pentru amestecul neideal apă-etanol. Deși cele două drepte de operație nu se întîlnesc pe curba de echilibru, din faptul că una dintre ele — dreapta de concentrare — este tangentă curbei, numărul de talere dedus cu metoda descrisă tinde la infinit. Starea termică a alimentării coloanei hotărăște poziția intersecției dreptelor de operație. Dacă H reprezintă entalpia unui mol de amestec alimentat, H' — entalpia necesară aducerii sale la fierbere și H'' — entalpia molară a vaporilor saturați, atunci refluxul provenit din alimentarea coloanei cu un mol de amestec este:

$$q = \frac{H'' - H}{H' - H} \quad (20)$$

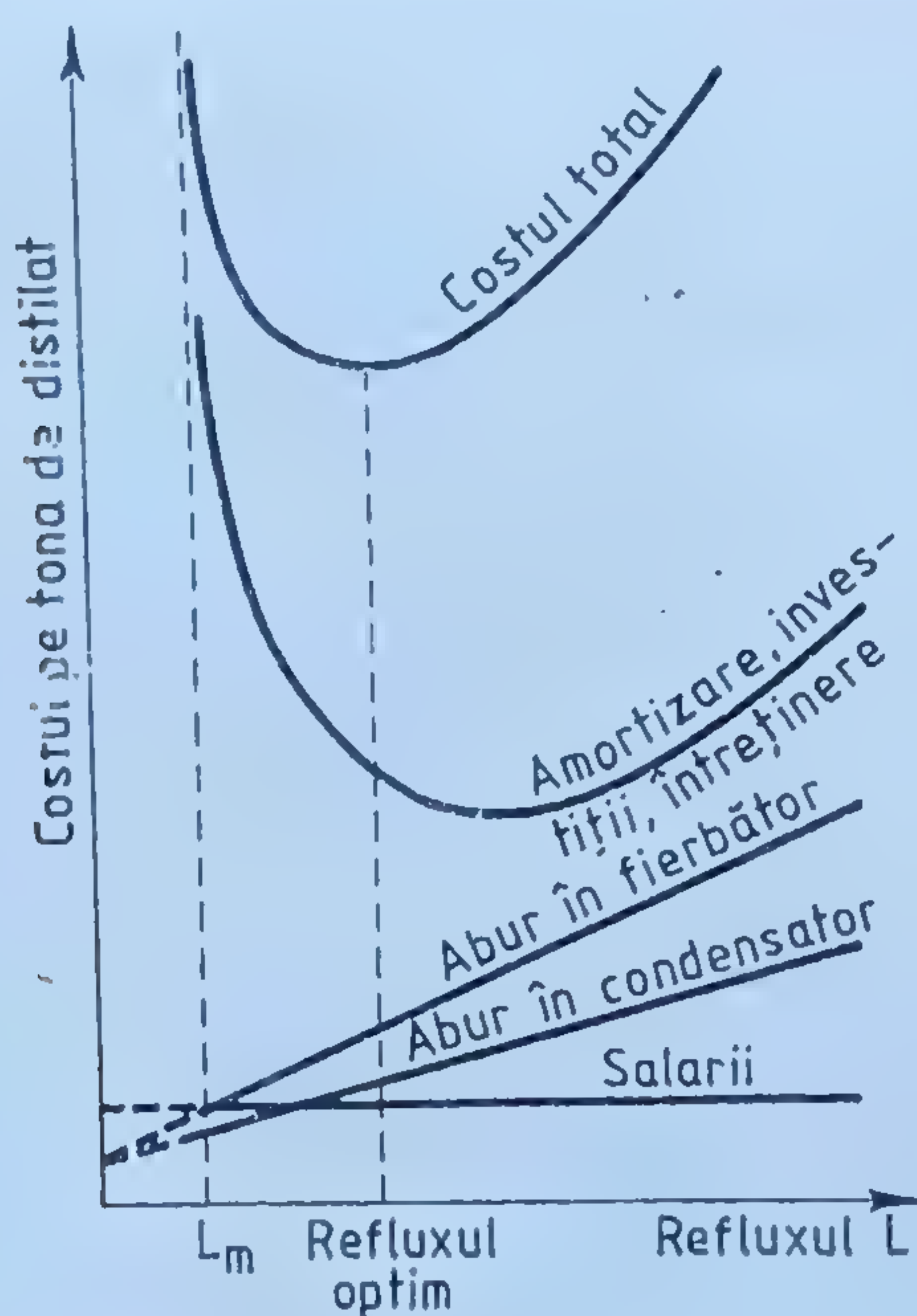


Fig. 7. Variația costurilor de operare cu refluxul; determinarea refluxului optim.

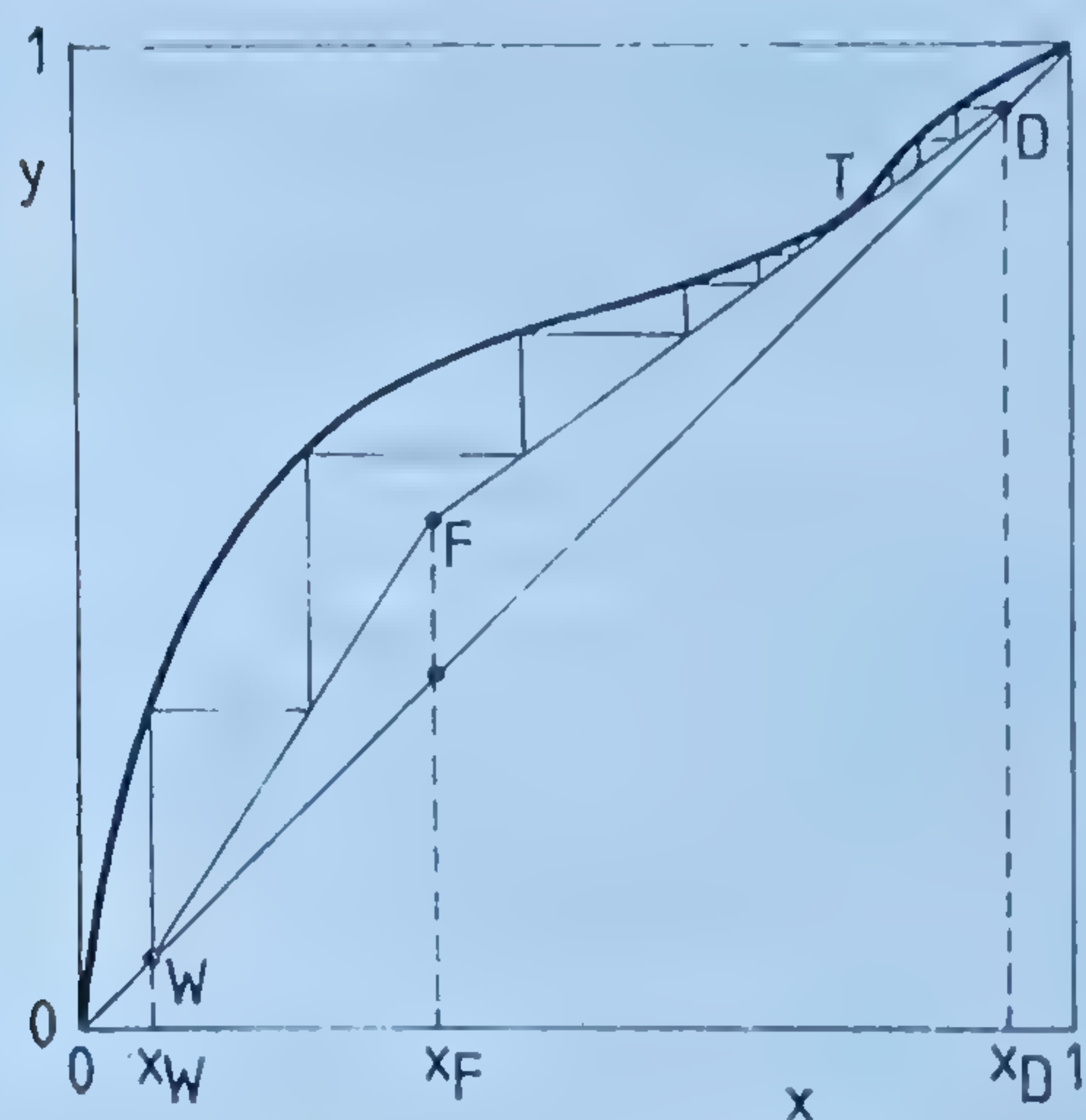


Fig. 8. Reflux minim fals. (Curba de echilibru și dreapta de concentrare sunt tangente în T .)

În fig. 9, fasciculul de drepte convergent în punctul r caracterizează diferitele stări termice ale alimentării coloanei:

- alimentare cu lichid sub temperatura de fierbere ($q > 1$; dreapta ra');
- alimentare la temperatura de fierbere ($q = 1$; dreapta rb');
- alimentare cu lichid parțial vaporizat ($0 < q < 1$; dreapta rc');
- alimentare cu vapori saturați ($q = 0$ dreapta rd);
- alimentare cu vapori supracalziți ($q < 0$; dreapta re).

Amestecul supus separării este introdus în coloană pe talerul de alimentare dacă este lichid și sub acest taler dacă este vaporizat. Dacă alimentarea se face cu lichid parțial vaporizat, un separator de faze izolează lichidul de vapori și permite introducerea lor în coloană, în condițiile descrise anterior.

Metoda Lewis-Sorel este transpunerea analitică a procedurii grafice McCabe-Thiele. Ea constă din aplicarea succesivă a

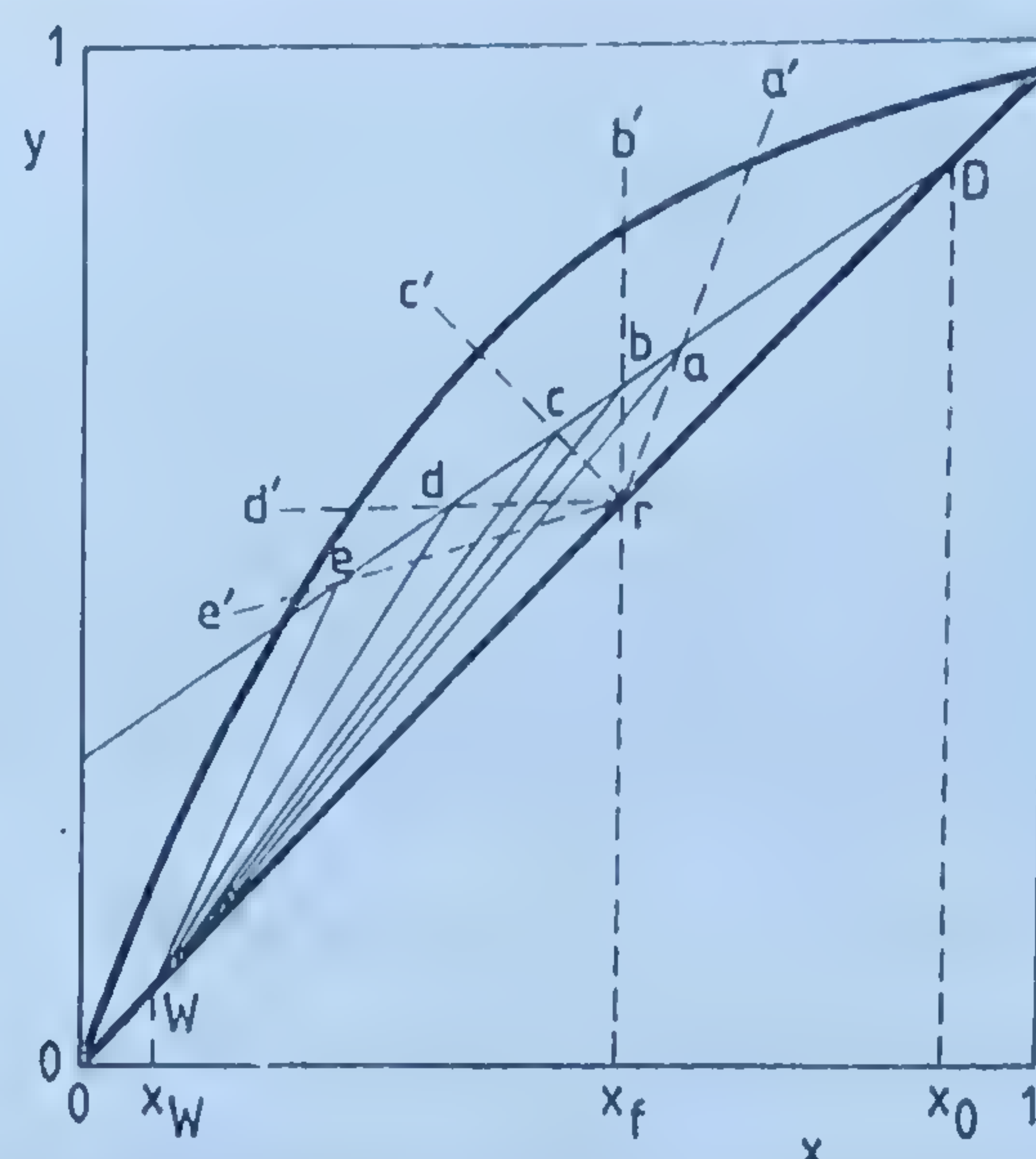


Fig. 9. Starea termică a alimentării coloanei. Poziția intersecției dreptelor de operație pentru diferite valori ale parametrului q .

relației de echilibru și a relațiilor de operație, care, așa cum rezultă din ipotezele simplificatoare prezentate, se bazează numai pe bilanțul de materiale. Metoda Ponchon-Savarit, mai riguroasă, înlătură o serie din ipotezele metodelor prezentate, înlocuindu-le pe cele privind operația termică a coloanei de rectificare. Ea constă în utilizarea succesivă a relațiilor de echilibru și de operație. Calculele pot fi conduse analitic sau grafic, într-o diagramă entalpie-concentrație (fig. 10). Dreptele de operație (secționale) pentru zona de concentrare a coloanei alcătuiesc un fascicul convergent în punctul P_D , numit *pol superior*. Prin punctul P_W (*polul inferior*) trec toate dreptele secționale pentru zona de epulzare. Cu H_D , H_W s-au

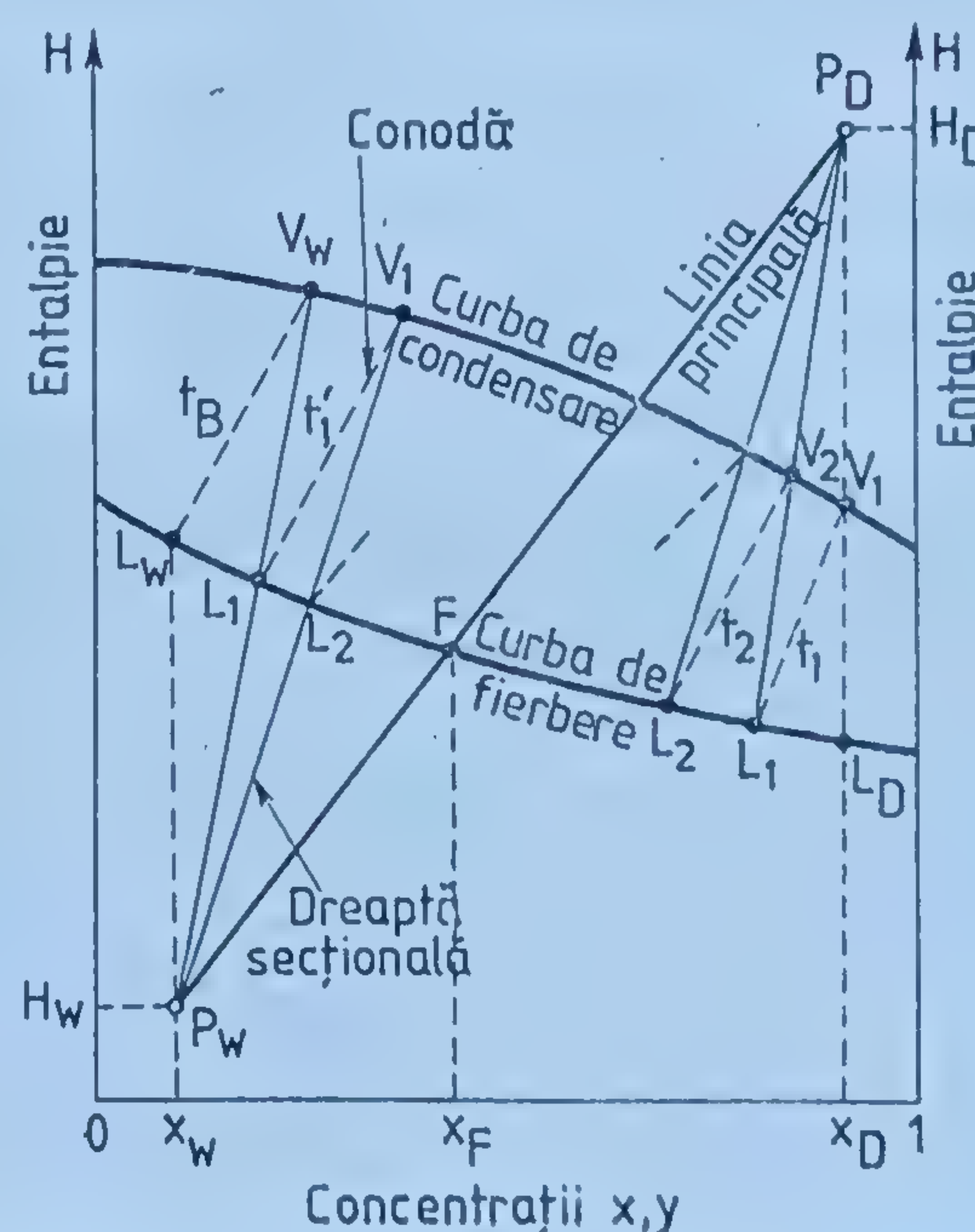


Fig. 10. Metoda Ponchon-Savarit pentru determinarea numărului de talere teoretice.

notat entalpiile molare ale distilatului și, respectiv, reziduului. Căldura de condensare raportată la o unitate de distilat este q_D . Dacă alimentarea coloanei se face cu lichid în fierbere, de compoziție x_F , cei doi poli și punctul F sint coliniare: linia P_D, P_{1F}, F este numită *linia principală*. Calculul începe de la dreapta secțională $x_D P_D$ care definește punctul V_1 , pe curba de condensare. Conoda l_1 unește punctele V_1, L_1 , aflate în echilibru termodinamic pe primul taler al coloanei, talerul de vîrf. Se continuă cu dreapta secțională $L_1 P_D$, care stabilește poziția punctului V_2 . Se repetă operația pînă ce conoda l_D corespunde compoziției reziduului aflat în blazul coloanei. Numărul conodelor folosite reprezintă numărul talerelor teoretice. Un bilanț termic mai complet al operației de d. inclus de metoda Ponchon-Savarit, conduce, de obicei, la un număr de talere teoretice sensibil diferit celui dedus prin metoda McCabe-Thiele. Cantitatea de abur necesară obținerii unui kmol de distilat este dată de relația:

$$A = (L + 1) \frac{r_D}{r_A}, \text{ kg abur/kmol distilat,} \quad (21)$$

Iar cantitatea de apă de răcire necesară în condensator este:

$$a = (L + 1) \frac{r_D}{c_m \Delta t_a}, \text{ kg apă/kmol distilat.} \quad (22)$$

S-a notat: r_D căldura molară de vaporizare a distilatului, r_A — căldura de condensare a aburului, c_m — căldura masică medie a apei de răcire, Δt_a — diferența dintre temperatura apei la ieșirea și la intrarea în condensatorul de vîrf. Numărul de talere teoretice determinat cu una dintre metodele descrise nu este numărul de talere cu care urmează să fie echipată, practic, coloana. Numărul real de talere se obține din cel teoretic, folosind o relație de eficiență, care exprimă abaterea unui taler sau a totalității talerelor de la ipotezele circulației ideale și echilibrului termodinamic. Predicția teoretică a eficienței talerelor este dificilă și aplicabilă la un domeniu restrîns de amestecuri și parametri de operare. Sint folosite frecvent corelații empirice între eficiența globală și mărimi cum sint volatilitatea relativă și viscozitatea lichidului alimentat. *Eficiența Murphree* pentru talerul n al coloanei este obținută cu relația:

$$E_{M,V} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}, \text{ pentru vapori} \quad (23)$$

respectiv,

$$E_{M,L} = \frac{x_{n-1} - x_n}{x_{n-1} - x_n^*}, \text{ pentru lichid.} \quad (24)$$

Cu asterisc s-a notat valoarea la echilibru. Practic, metoda McCabe-Thiele poate fi combinată cu relațiile (23) și (24). Palierile orizontale ale liniei în trepte se duc, în acest caz, nu pînă la curba de echilibru, ci pînă la o distanță proporțională cu rapoartele de eficiență Murphree. Orientativ aceste rapoarte sint de ordinul 70% și, adesea, chiar mai mari. *Metode bazate pe cinetica transferului de masă.* Aceste metode adaugă ecuațiilor de bilanț și de echilibru, și ecuații de transfer. Forța motoare a transferului o constituie, pentru un taler real, diferența, în fiecare punct al acestuia, între concentrația reală și cea de echilibru. Valoarea acestei diferențe depinde de contactul interfazic, deci de circulația celor două faze. Se adoptă, de obicei, pentru lichid modelul amestecării perfecte, iar pentru vapori, circulația cu deplasare totală. Deși și aceste modele implică simplificări, ele constituie un pas important spre descrierea proceselor reale de transfer din coloanele de d. Structura generală a unei relații cinetice este, pentru faza de vapori:

$$U_n = f(U_n^*, y_{n+1}, K_d) \quad (25)$$

și analog pentru faza lichidă. În relația (25), n este numărul talerului și asteriscul denotă valoare la echilibru. Deși calculul poate fi condus, și în acest caz, grafic, se preferă implementarea metodei pe un calculator electronic. În felul acesta câștigul reprezentat de includerea cineticii fenomenului nu mai este diminuat de inexactitățile inerente unei construcții grafice. Se calculează coloana începînd cu blazul coloanei, considerat taler teoretic, și aplicînd succesiv relații de echilibru și de operare, combinate cu ecuațiile de deducere a coeficienților de transfer, la fiecare nivel al utilajului. Numărul de talere reale calculat pentru faza de vapori diferă, în general, de cel calculat pentru faza de lichid. Pentru calculul aparatelor cu umplutură, înălțimea stratului se poate obține atît prin metode la echilibru, cît și prin metode bazate pe cinetica fenomenului. În primul caz, numărul de talere teoretice este transformat în strat de umplutură folosind conceptul înălțimii de strat care realizează aceeași separare ca un taler teoretic (*HETP-height equivalent to a theoretical plate*). Metoda este pur empirică, lipsită de suportul fizic al fenomenelor de transfer, care au loc continuu (diferențial) de-a lungul stratului. Metodele bazate pe cinetica procesului definesc înălțimea stratului de umplutură ca produsul dintre numărul de unități de transfer (*NTU — number of transfer units*) și înălțimea echivalentă unei unități de transfer (*HTU — height equivalent to a transfer unit*). Mărima HTU este, de obicei, determinată experimental. Calculul coloanelor cu umplutură este complicat de abaterile, adesea însemnate, de la circulația cu deplasare totală, model care stă la baza calculului NTU.

— *Rectificarea discontinuă* (în șarjă) este utilizată dacă volumul amestecului de separat este redus sau rezultă din operații discontinue, cu posibile variații de compoziție. Coloana de rectificare funcționează în acest caz numai cu secționarea de concentrare. Operația este continuată cît timp concentrația produsului din blaz nu a atins o valoare prescrisă. Rectificarea discontinuă decurge cu reflux constant (caz în care, epuizarea treptată a lichidului din blaz, în component volatil, are drept consecință și scăderea concentrației distilatului, în același component) sau cu concentrație constantă a distilatului (refluxul coloanei este variat continuu, compensîndu-se astfel scăderea concentrației compusului volatil, în blaz).

— *Rectificarea continuă a amestecurilor multicomponente* ridică, în principiu, pe lîngă problemele legate de dimensionare, și dificultatea alegerii secvenței optime de separare. În fig. 11 se ilustrează trei alternative pentru separarea unui amestec constituit din patru componenți. Alternativa optimă este aceea în care consumurile energetice și dimensiunile utilajelor sint cele mai reduse. În majoritatea situațiilor practice, aceasta corespunde eliminării cît mai timpurii din amestec (chiar din prima coloană), a compusului cu fracția molară cea mai ridicată în amestecul inițial. Numărul de coloane din trenul de separare poate fi redus folosind fluxuri laterale ale sistemului. Problema optimizării structurii și operării trenurilor de coloane pentru separarea amestecurilor multicomponente a fost analizată cu metodele cercetării operaționale și teoriei sistemelor (metode euristice, secvențiale etc.). La separarea prin d. a amestecurilor multiple, toți constituenții se regăsesc, într-o proporție mai mare sau mai mică, atît în distilat, cît și în reziduu. Precizarea compoziției tuturor substanțelor în cele două fracții introduce în calcul redundanțe care fac imposibilă soluționarea problemei de dimensionare. Se precizează, de regulă, concentrația maximă a componentului mai puțin volatil în distilat (*component cheie greu*) și a substanței mai volatile în reziduu (*component cheie ușor*). Dimensionarea poate fi făcută prin metode mai elaborate sau mai rapide. Metodele dezvoltate derivă din adaptarea procedeele de determinare a numărului de talere teoretice, deja descrise, pentru amestecuri multiple. Relațiile de echilibru (constante de echilibru, volatilități, presiuni de vapori) se aplică alternativ cu relații de operație (metodele Sorel, Lewis-Matheson, Lewis-Cope), în procedee grafice, analitice sau numerice.

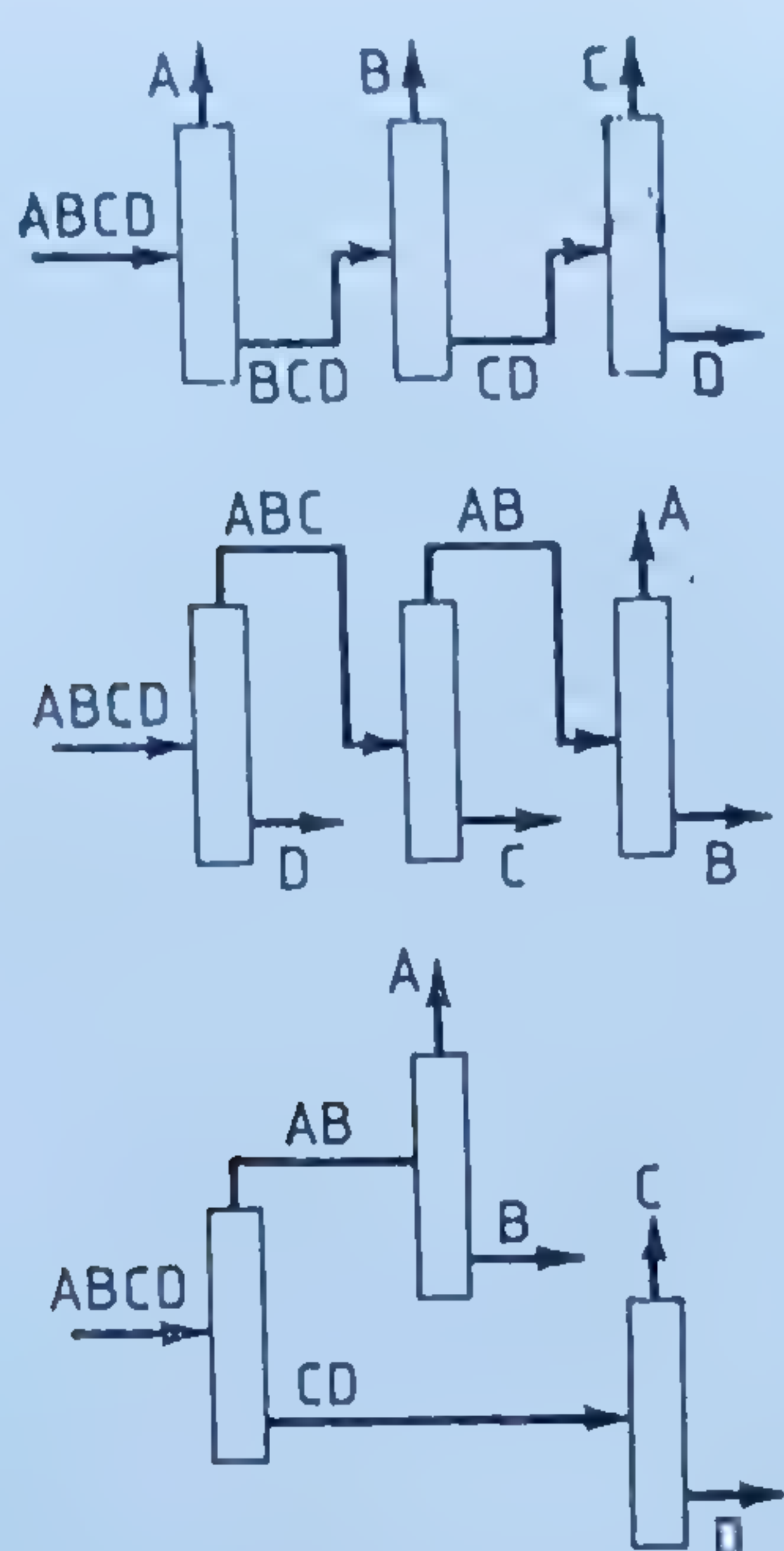


Fig. 11. Secvențe alternative folosite pentru separarea unui amestec cuaternar de substanțe, prin rectificare.

Dintre metodele rapide de estimare a caracteristicilor tehnologice ale coloanelor, se citează metoda Gilliland, care permite calculul numărului de talere teoretice, în funcție de reflux. Se stabilește, mai întâi, numărul minim de talere (la reflux total) și valoarea refluxului minim, L_m (corespunzător unui număr infinit de talere). Numărul minim de talere se deduce cu relația lui Fenske:

$$N_m = \frac{1}{\lg \alpha} \lg \frac{x_{AD} x_{BW}}{x_{BD} x_{AW}} - 1 \quad (26)$$

În care indicii A, B se referă la componenții cheie ușor, respectiv greu, iar D, W se referă la compoziția distilatului, respectiv rezidului. Pentru talerul n , valoarea parametrului α este dată de:

$$\alpha = \frac{x_{B,n}/x_{A,n}}{x_{A,n}/x_{B,n}} \quad (27)$$

Dacă volatilitatea relativă, α , a componentului cheie ușor nu este constantă, se lucrează cu media sa geometrică, între cele două extremități ale coloanei:

$$\bar{\alpha} = \sqrt{\alpha_D \alpha_W} \quad (28)$$

Refluxul minim se determină cu relația Colburn:

$$L_m = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{x_{AD}}{x_{AF}} - \alpha \frac{x_{BD}}{x_{BF}} \right) \quad (29)$$

În care indicele F se referă la condițiile de pe talerul de alimentare. Metoda Gilliland corelează numărul de talere teoretice cu refluxul într-o diagramă (fig. 12), în care L este valoarea actuală a refluxului, raportat la 1 mol de distilat, S este numărul de unități de rectificare (egal cu $N + 1$, dacă se lucrează cu condensator total, și cu $N + 2$, dacă se lucrează cu condensator parțial; S_m este analog corelat cu numărul minim de talere, N_m). Se cunosc numeroase metode și algoritmi pentru calculul rapid sau exact al coloanelor de d. Apariția și răspîndirea sistemelor electronice de calcul, cu memorie operativă mare și viteze sporite de prelucrare a datelor, au făcut posibile abordarea numerică a dimensio-

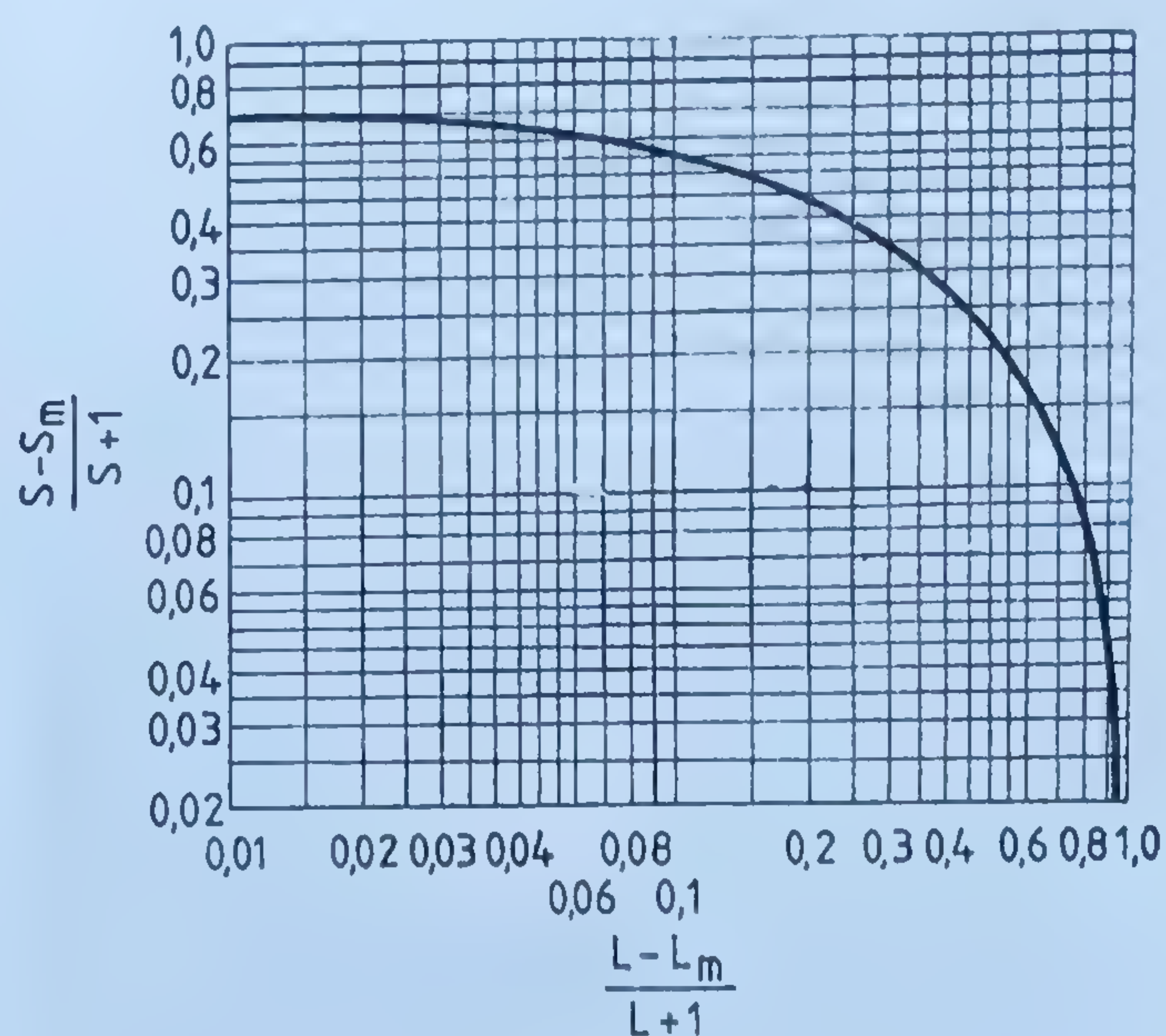


Fig. 12. Corelația dintre numărul de talere teoretice și refluxul coloanei.

nării coloanelor de d. și rectificare. Există pachete de programe, cuplate cu bănci masive de date (pentru echilibrul și cinetica fenomenelor), care, pe lângă utilitatea imediată a deducerii numărului de talere reale sau a înălțimii de strat de umplutură, permit simularea funcționării în regim dinamic, verifică posibilitatea utilizării unor coloane existente pentru separarea unor sisteme diferite de cele pentru care au fost realizate coloanele, optimizează funcționarea utilajelor, construiesc proceduri de control, decid condițiile de operare în caz de avarie etc. Caracteristicile constructive ale coloanelor de d. cu talere, rezultă din necesitatea ca acestea să asigure un contact interfazic corespunzător, în condițiile unui consum energetic minim. Tipurile de talere mai folosite sînt cele cu supape, care pot funcționa într-un domeniu larg de parametri hidrodinamici, comparativ cu alte tipuri constructive; în cazul talerelor-sită, presiunea vaporilor care acced pe taler împiedică lichidul să se scurgă prin perforații; talerele cu clopote, larg utilizate în urmă cu cca 3 decenii, își găsesc astăzi aplicarea numai pentru coloanele operate la debite mici de lichid. Lichidul curge de pe un taler, pe cel inferior, peste un deversor, care-l asigură un nivel minim, pe taler. Se cunosc însă și sisteme fără deversor (de exemplu cazul talerelor-sită, operate la viteze mici de vaporii). Încercarea coloanelor cu talere are loc atunci cînd funcționarea hidraulică normală a talerului este întreruptă, fie datorită debitului crescut de vaporii, fie datorită creșterii debitului de lichid, fie datorită ambelor cauze. Pentru viteza maximă a lichidului, valoarea maximă nu trebuie să depășească, de regulă, 0,12 m/s. Durata de staționare a lichidului pe taler este de ordinul a 4 s. Pierderea de presiune pe fiecare taler are valori uzuale în domeniul 2–12 mm Hg. Pentru viteza vaporilor în coloană, valorile maxime admisibile sînt de ordinul 80–85 % din viteza de încercare. Vitezele de încercare se calculează cu relații ce cuprind mărimi referitoare la sistemul lichid-vaporii în contact și constante caracteristice tipului de taler și debitelor fazelor. În mod obișnuit, pentru coloane cu talere ce lucrează la presiuni atmosferice, viteza vaporilor în secțiunea liberă a coloanei nu depășește 1 m/s. Aceste valori cresc dacă utilajul este operat în vid (cca 2–4 m/s) și scad la coloane operate sub presiune (0,1–0,4 m/s). Coloanele cu umplutură sînt operate la max. 70–80 % din viteza de încercare. Căderea de presiune pe 1 m de umplutură este de cca 0,8 kPa. Se cunosc cîteva sute de variante de talere și tipuri de umpluturi. Dezvoltări recente privesc talerele sită, cu jet, suprafețe elicoidale continue, perforate (care înlou-

cuiese talerele montate din loc în loc în coloană), talere vibrante, umpluturi ordonate, vibrante etc.

Economicitatea procesului de d. depinde de natura echilibrului lichid-vapori în amestecul supus separării. D. și rectificarea tind să devină neeconomice dacă amestecurile sînt diluate. Puritatea produselor influențează decisiv dimensiunile utilajelor. Pentru un amestec ideal, refluxul și consumurile energetice nu variază sensibil dacă puritatea impusă crește de la 99 % la 99,999 %; numărul de talere poate crește de cîteva zeci de ori, în acest caz. Cum, în mod obișnuit, distanța dintre talere este de ordinul 0,15–0,75 m (valori impuse de hidrodinamica fenomenelor), rezultă că înălțimea coloanelor cu talere ar trebui să devină de cîteva sute de metri. Limitări de ordin mecanic fac prohibitivă realizarea unor asemenea utilaje. Presiunea de operare este, în primul rînd, legată de temperatura la care trebuie preluată căldura, în condensator. Costul răcirii crește rapid, pe măsură ce temperatura de condensare scade (prin variația presiunii). Astfel, costul condensării la -25°C depășește de 100 ori costul condensării la 100°C , căci, în primul caz se utilizează, pentru răcire, amestecuri frigorifice, iar în ultimul caz, apă industrială. Pentru fierbătorul de blaz, situația este similară. Dacă temperatura din blaz nu depășește 100°C , se poate folosi, ca agent termic, abur secundar de 110°C , costul vaporizării devenind, în acest caz, practic nul. Ca măsură a eficienței energetice a d. s-a propus raportul dintre căldura introdusă și cea evacuată din instalație (Pettersen și Walls, 1977). Presiunea de operare este adesea un compromis între tendințele deja analizate și considerente de sensibilitate termică a substanțelor din amestec. Posibilitatea degradărilor termice, a reacțiilor chimice de polimerizare, descompunere etc., impun ca separarea să aibă loc la presiuni subatmosferice, sau chiar în vid avansat. Energetica proceselor de d. și rectificare se îmbunătățește prin recircularea unor fluxuri termice. În interiorul instalației (preîncălzirea amestecului de separat cu ajutorul reziduului evacuat, obținerea de abur secundar în condensatorul de virf, operarea în cascadă a coloanelor care să permită ca vaporii dintr-o colcană să condenseze în blazul coloanei următoare, utilizarea pompei de căldură, izolarea termică etc.). Sînt situații în care performanțele tehnologice și economice ale coloanelor cresc sensibil, dacă operarea este făcută periodic, variind în timp, după legi riguroase stabilite, parametri de operare. Un calculator de proces sau un sistem expert implementat pe un calculator preia, în acest caz, sarcina analizei și comenzii optime a numărului mare de parametri ai trenului de coloane de d. V. *Antrenare, Coloană, Curgere bifazică, Dinamica fluidelor, Distribuția duratelor de staționare, Taler, Umplutură*

Bibl.: Robu, V., *Distilare-fracționare*, Ed. Tehnică, București, 1963; Treybal, R. F., *Mass Transfer Operations*, Mc Graw-Hill, New York, 1968; Frank, O., *Distillation*, Chem. Eng., 111–128, 1970; Suciu, G., Tunesco, R., *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1973; Strătuță, C., Marinou, V., Sorescu, Gh., *Metode și programe de calcul ale proceselor de distilare, fracționare, absorbție*, Ed. Tehnică, București, 1975; Happel, J., Jordan, D. G., *Chemical Process Economics*, M. Dekker, New York, 1975; Rademaker, O., Rijnsdorp, J. E., Maarleveld, A., *Dynamics and Control of Continuous Distillation Units*, Elsevier, Amsterdam, 1975; Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K., *The Properties of Gases and Liquids*, Mc Graw-Hill, New York, 1977; Shinskey, F. G., *Distillation Control*, McGraw-Hill, New York, 1977.

DISTILAREA ATMOSFERICĂ ȘI ÎN VID A ȚITEIULUI. operație principală la care este supusă materia primă pentru obținerea diferitelor fracții, în vederea prelucrării ulterioare a acestora în produsele petroliere propriu-zise. Distilarea are în vedere separarea țiteiului după masa moleculară a diferitelor hidrocarburi și a celorlalți compuși. În

prealabil, țiteiul este evaluat prin distilare în laborator în aparaturi care permit separarea unor fracții și analiza acestora. În vederea stabilirii randamentului în diferite produse, posibilităților de rafinare și prețului de cost al operațiilor respective etc. Evaluarea are ca scop stabilirea proceselor de prelucrare și a instalațiilor necesare. Prelucrarea țiteiului se face, de obicei, în vederea producției maxime de combustibili pentru motoare (benzine, combustibili diesel și pentru turbomotoare) și materii prime pentru petrochimie (în special propan, butan, benzină grea pentru piroliză) sau/și pentru fabricarea concomitentă a uleiurilor lubrifiante și a produselor ce rezultă din tehnologia aplicată (parafină, bitum etc.). În laborator, în afară de distilarea STAS (v. Engler) care permite o primă orientare, se recurge la determinarea „punctelor reale de fierbere” (PRF) a țiteiului. Operația se execută asupra unei cantități suficiente de țitei (5 l sau mai mult) într-o aparatură de distilare fracționată prevăzută cu o coloană cu umplutură (spirale, mele, inele de sticlă etc.), cu o rație de reflux de 5 : 1, ceea ce asigură o eficacitate de 10–15 talere teoretice. Aparatura permite captarea hidrocarburilor ușoare și dispune de mijloace pentru distilare sub presiune scăzută, pentru obținerea fracțiilor grele la temperaturi suficient de joase, pentru evitarea descompunerilor termice. Distilarea se face la presiunea atmosferică pînă la 200°C , la presiunea de cca 20 torr pînă la 360°C și apoi sub vid de 2–1 torr pînă la $525\ldots 550^{\circ}\text{C}$ (temperatură calculată pentru 760 torr). Prin distilarea PRF se obțin fracții înguste de 2–5 %, la care se determină unele proprietăți pentru aflarea potențialului țiteiului în diferitele produse. Distilarea PRF permite să se stabilească trei categorii de curbe : de procente medii, de randament și cele care corelează diferitele proprietăți. În cazul curbelor de procente medii (fig. 1), proprietățile diferitelor

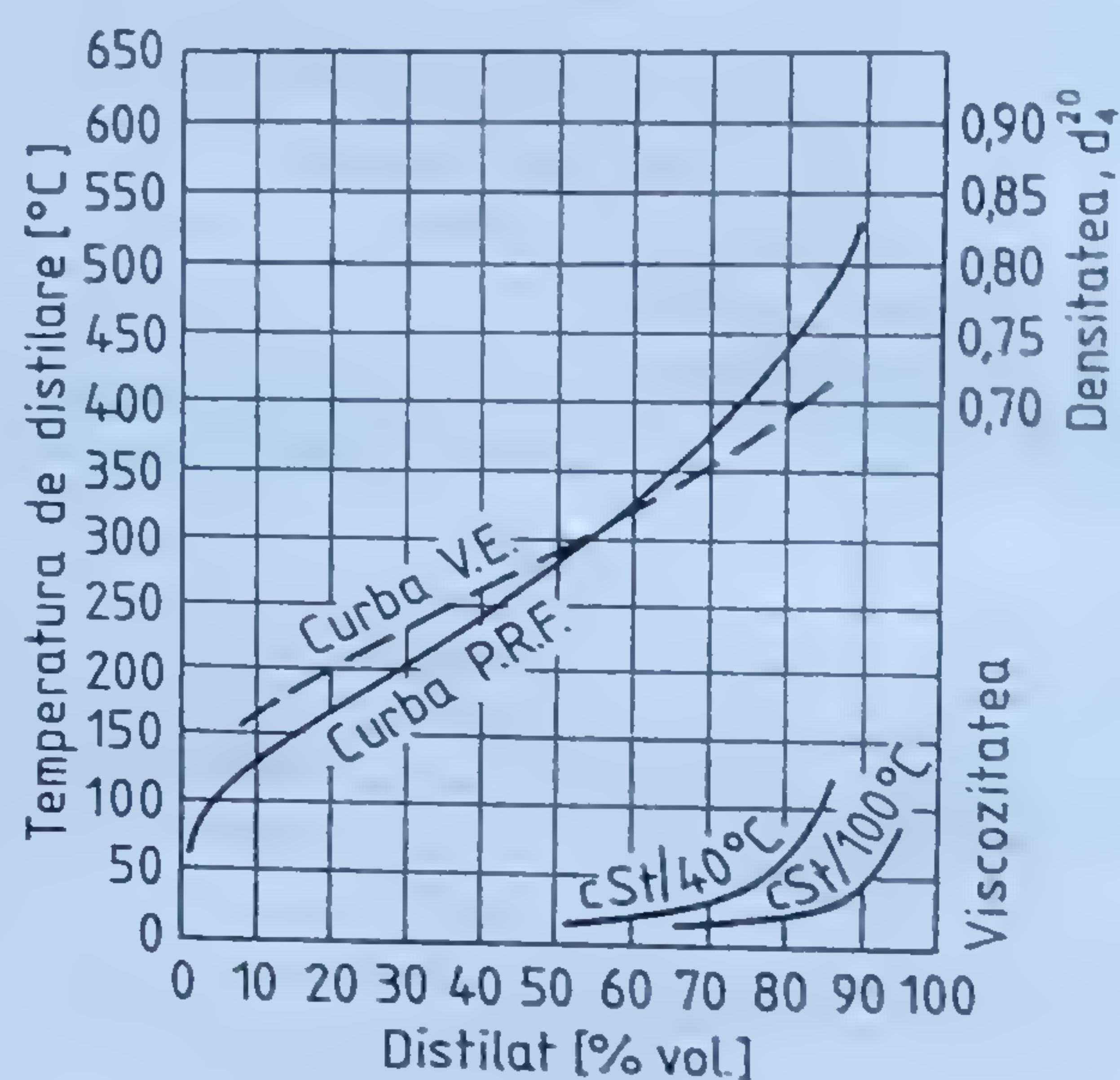


Fig. 1. Curbe de evaluare a unui țitei la distilarea atmosferică și în vid cu densitatea fracțiilor și viscozitatea uleiurilor.

fracții înguste variază într-o singură direcție, componenții materiei prime fiind separați în ordinea punctelor lor de fierbere. De exemplu, notind pe abscisă procente de distilat, iar pe ordonată o anumită proprietate (punctul de fierbere, densitatea etc.), rezultă curba de procente medii, care arată variația proprietății în cauză. Pentru aflarea proprietății (medii) unei fracții mai largi, aceasta se distilă în fracții înguste, în cazul cărora variația proprietății se consideră liniară. Proprietatea fracției largi este media aritmetică a proprietăților fracțiilor înguste, deoarece proprietatea frac-

Ției înguste este practic aceea a picăturii distilate la mijlocul acestuia. De exemplu, pe baza curbei temperatura de fierbere în funcție de procentul distilat din Ției se poate afla randamentul de benzină, petrol, motorină, păcură. Pentru aceasta este suficient să se împartă curba în procente de distilat cu ajutorul limitelor de distilare fixate pentru diferitele produse. Curbele de randament arată potențialul Țieiului într-un anumit produs. De exemplu, în cazul viscozității sau altei proprietăți care nu este aditivă, se procedează la o serie de distilări PRF pentru obținerea unor procente de distilat din ce în ce mai mari sau mai bine se face o singură distilare pentru 18 fracții de câte 5% și un reziduu de 10%. Frațiile se amestecă în mod corespunzător, iar amestecurile se analizează pentru trasarea curbei de randament. Dintre curbele de randament sînt de menționat, mai ales, cele de viscozitate a păcurii (viscozitatea în funcție de procentul de reziduu din Ției sau din păcură), precum și curbele de penetrație și de puncte de înmuiere în cazul masei asfaltose. Curbele care corelează diferite proprietăți se trasează cu ajutorul fracțiilor înguste rezultate la distilarea PRF. Se menționează astfel curba densităților și curba cifrelor octanice în funcție de temperatura de fierbere a fracțiilor înguste. Aceste curbe permit să se pună în evidență de exemplu caracterul aromatic sau parafinic (densitate mare sau mică) al fracțiilor din Țieiul evaluat, gradul de ramificare a hidrocarburilor parafinice (cifra octanică mare sau mică) din benzină etc. În afară de distilarea PRF, mai este de menționat distilarea în sistem continuu, pentru determinarea curbei de vaporizare la echilibru (VE). Aceasta se execută într-un dispozitiv în care Țieiul sau o fracție a sa se încălzește într-un tub care traversează un cuptor. Se formează astfel vapori care rămîn în contact cu lichidul nevaporizat pînă cînd ajunge într-un separator menținut la aceeași temperatură ca în cuptor. Vaporii formați ajută evaporarea unor fracții grele din amestecul care alimentează dispozitivul. Această operație de vaporizare continuă la echilibru de vapor-lichid se aplică în cele mai multe instalații de distilare din tehnologia Țieiului. Pentru determinarea curbei de vaporizare se fac mai multe probe la diferite temperaturi, fiecare din acestea constituind un singur punct (procentul vaporizat în funcție de temperatură) pe curba de vaporizare la echilibru. La fel ca distilarea STAS, această vaporizare la echilibru nu permite o fracționare propriu-zisă. În instalațiile de distilare fracționarea se realizează într-o coloană de rectificare prevăzută cu un sistem de talere etc., în care se realizează un contact intim între vapori și lichid cu ajutorul refluxului. Curba de vaporizare la echilibru prezintă interes, mai ales, pentru scopuri de proiectare. Între curbele STAS, PRF și VE există relații empirice, care permit calcularea celorlalte două cu ajutorul uneia dintre ele. Distilarea Țieiului pentru obținerea fracțiilor de combustibili pentru motoare, uleiurilor lubrifiante și celorlalte produse petroliere se face în instalații de distilare atmosferică și în vid, în funcție de natura materiei prime și de calitatea dorită a produselor finale. În fig. 2 se prezintă modulul mai uzuale de tăiere a diferitelor fracții pe curba PRF la distilarea atmosferică a Țieiului și la distilarea în vid a păcurii. În fracția de uleiuri redată în figură sînt înglobate de fapt trei sau patru uleiuri de diferite viscozități, care se prelucerează separat (v. *Extracție lichid-lichid*), reziduu fiind tratat în mod adecvat prin dezasfaltare cu propan (v. *Dezasfaltarea reziduurilor petroliere*). Din fracția de ulei cea mai ușoară, eventual împreună cu o fracție grea de motorină, se poate extrage parafina etc. (v. *Deparafinarea uleiurilor*). Deoarece rafinările se amplasează din ce în ce mai frecvent în apropierea pieșelor de desfacere a produselor petroliere, desalinarea și deshidratarea Țieiului se realizează în locul de producție, în porturi etc. Aceasta evită transportul de apă sărată și coroziunea în sistemul de transport (conduite, vase petroliere etc.). Conținutul maxim de cloruri calculat sub formă de clorură de sodiu din Țieiurile care se prelucerează în rafinării este sub 0,5 kg/t Ției. În cazul Țieiurilor sulfuroase, desalinizarea trebuie făcută foarte adînc, deoarece prezența

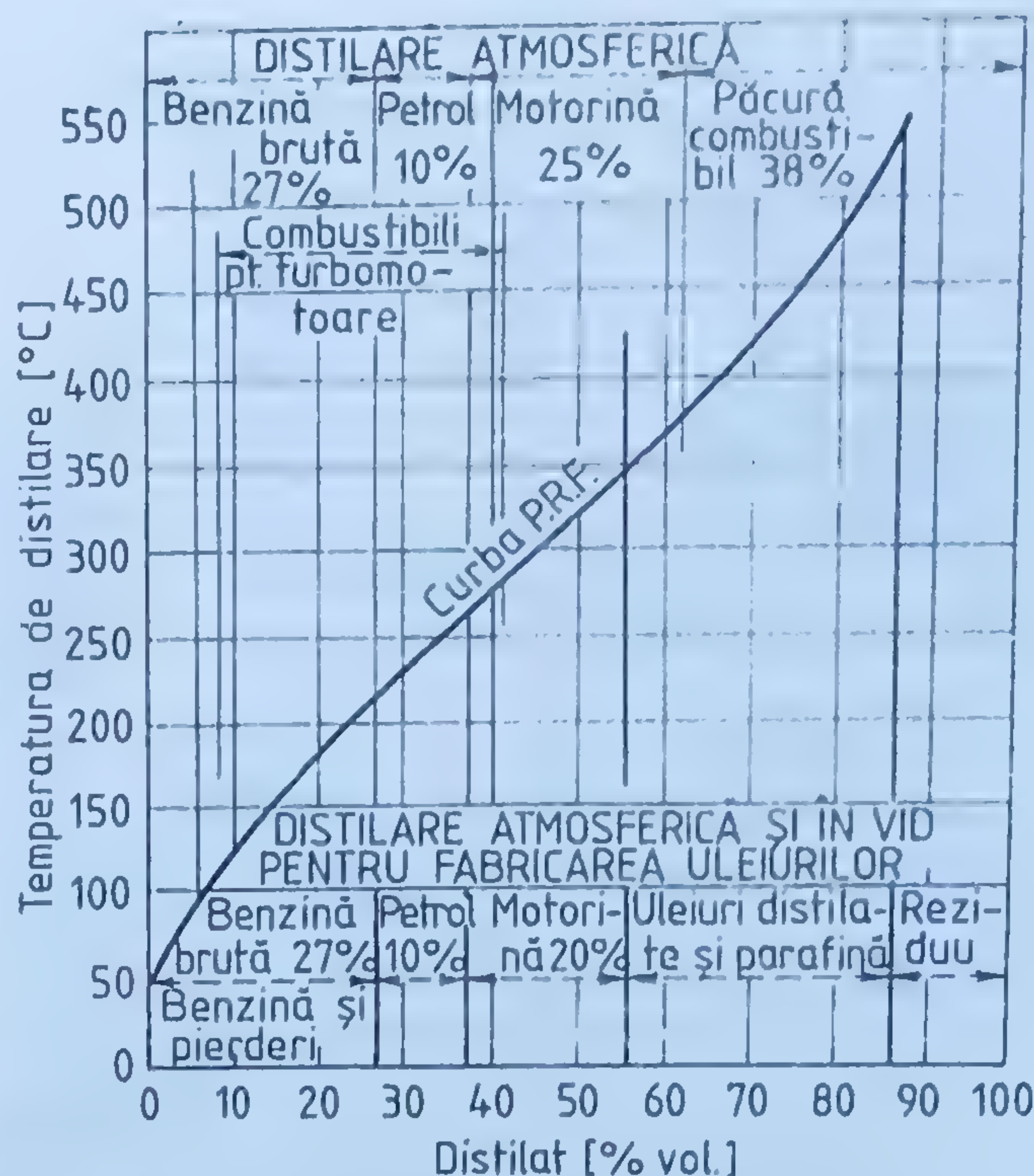


Fig. 2. Scheme principale de prelucrare a Țieiului prin distilare atmosferică pentru producere de combustibili și prin distilare în vid pentru fabricare de uleiuri și de parafină. acidul clorhidric accelerează mult coroziunile provocate de hidrogenul sulfurat. În aceste cazuri se ajunge la sub 0,01 kg NaCl/t Ției (v. *Desalinarea Țieiului*).

Distilarea atmosferică a Țieiului. În instalațiile moderne instalațiile de distilare atmosferică a Țieiului se cuplează cu distilarea în vid a păcurii, ceea ce conduce la economii importante în investiții și în cheltuielile de operare. După scopul urmărit, distilarea în vid se face pentru obținerea de distilate grele (materii prime pentru prelucrare prin cracare catalitică, hidrocracare) sau pentru uleiuri lubrifiante. Ca reziduu se obține în ambele cazuri masa asfaltosă (reziduu de vid), utilizată ca materie primă pentru procese de cracare termică (reducere de viscozitate, cocsare), la obținerea bitumurilor sau pentru fabricarea uleiurilor reziduale. Cele mai multe instalații din prima categorie funcționează după schema prezentată în fig. 3, avînd capacități anuale de prelucrare de 5—10 mil. t de Ției, și chiar mai mari. O astfel de instalație, cu capacitatea anuală de 3,5 mil. t Ției, are următoarele consumuri pe tona de Ției prelucrat:

Combustibil kcal $\times 10^3$	...	240
Abur 3 at, t	...	0,018
Abur 12 at, t	...	0,051
Apă recirculată, m ³	...	9
Electricitate, kWh	...	7
Apă pentru abur, t	...	0,06

Țieiul preîncălzit în schimbătoare de căldură intră într-o alternativă în coloana de prevaporizare (denumită în rafinării „coloana zero”). Benzina ușoară distilă la vârful coloanei, iar Țieiul de la baza coloanei, parțial dezbenzinat, este încălzit într-un cuptor tubular de unde trece în coloana atmosferică de fracționare. Aceasta conține talerele sau plăcile pe care se contactează vaporii ascendenți cu lichidul descendent, pentru a asigura un schimb cît mai perfect între cele două faze. Dintre tipurile de talere, cele cu clopoșel sînt cele mai folosite pentru distilarea atmosferică, avînd în vedere marea lor flexibilitate și eficiență la variația debitului materiei prime. În această coloană, la vîrf se scoate, sub formă de vapor,

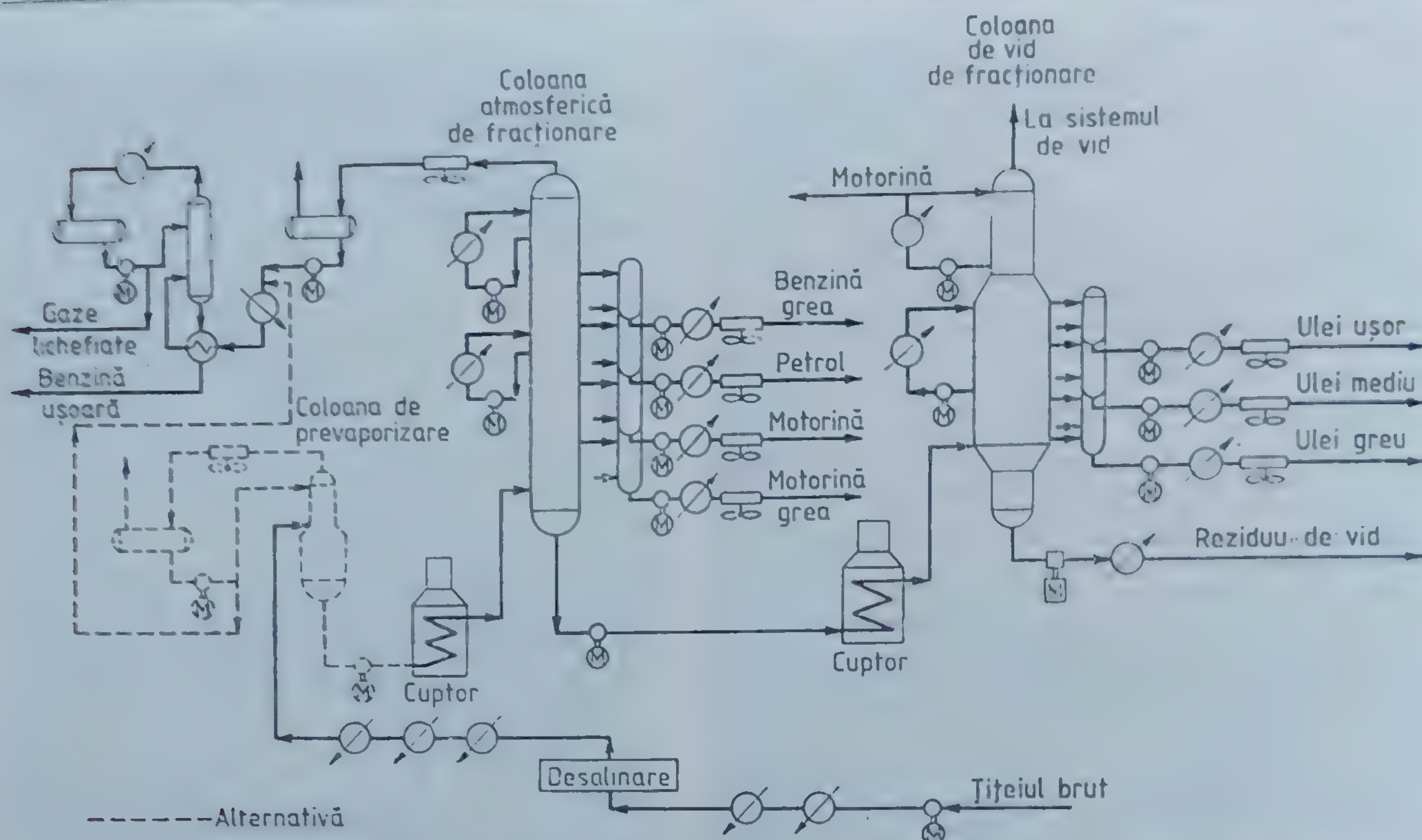


Fig. 3. Schema unei instalații de distilare atmosferică și în vid a țițeiului.

benzina, iar ca fracții laterale se obțin petrolul și două fracții de motorină. La baza coloanei rămâne păcura. Ambele coloane de fracționare sunt prevăzute cu reflux de cap. Sistemul de reflux cel mai uzual se bazează pe cel rece de vîrf singur sau combinat cu cel de interval (de recirculare). În fig. 4 se ob-

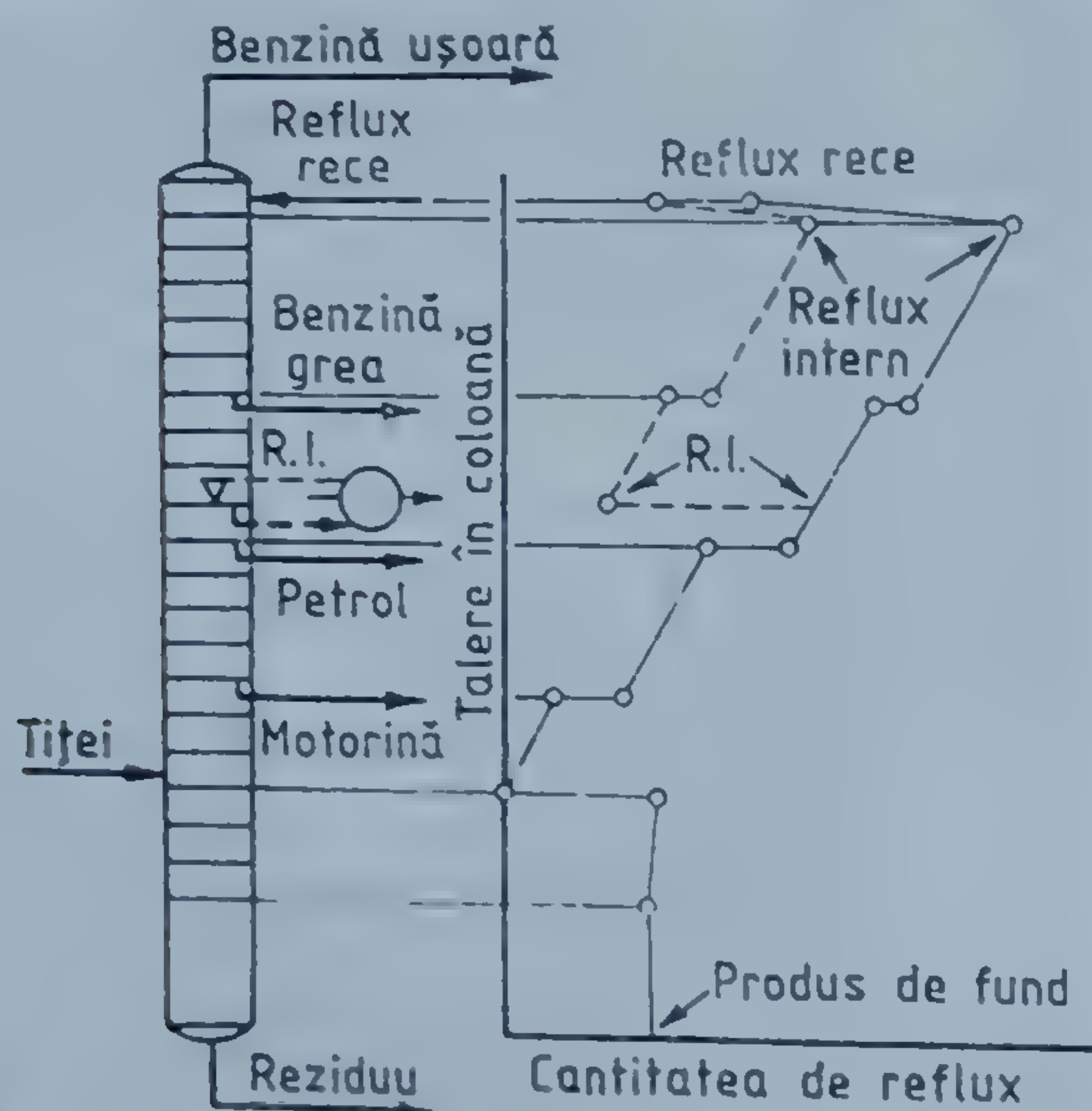


Fig. 4. Cantitatea relativă de reflux sau de lichid care debordează de pe fiecare taler în cazul refluxului rece singur, respectiv în cazul combinării refluxului rece cu refluxul de interval (R.I.—linia întreruptă).

servă cum refluxul intern este micșorat cu cantitatea produsului scos din coloană la fiecare din prizele laterale ale acesteia. În scopul îmbunătățirii fracționării, fracțiile laterale trec în coloana de stripare, la baza căreia se introduce abur de

stripare, pentru a corecta punctul inițial de distilare. Fracțiile distilate sînt răcite cu apă recirculată și cu aer. Pentru a evita încălzirea țițeiului la un nivel de temperaturi prea ridicate (ceea ce ar duce la descompuneri termice și degradarea produselor) și pentru a ușura distilarea părților grele de motorină din păcură, la baza coloanei de fracționare se introduce abur de stripare a rezidului.

Există o mare varietate de scheme de distilare a țițeiului. Astfel, în cazul în care se urmărește obținerea mai multor fracții laterale coloana de fracționare poate fi formată din două coloane alăturate, vaporii de la vîrfurile primei coloane trecînd la baza coloanei a doua și lichidul de la baza coloanei a doua dîndu-se ca reflux la vîrfurile primei coloane. Din considerente economice, schema de schimb de căldură diferă de la o instalație la alta. De exemplu, în cazul în care procentul de petrol din țiței este mic, se renunță la utilizarea petrolului distilat ca mediu de preîncălzire a țițeiului. În funcție de bilanțul termic general al instalației, rezultă, eventual, și necesitatea utilizării unei părți din serpentina cuptorului pentru preîncălzirea țițeiului, înainte de a intra în sistemul de fracționare. O posibilitate de îmbunătățire a recuperării de căldură este ca, la preîncălzirea țițeiului, să se utilizeze fluxuri din alte instalații (distilare în vid, cracare etc.). Sistemul prezintă și inconveniente, deoarece oprirea unei instalații afectează mersul celeilalte. În general, temperatura de ieșire a țițeiului din cuptor nu trebuie să depășească 360°C. Realizarea unei vaporizări mari în cuptor (prin asigurarea unor căderi mici de presiune în țevile cuptorului, în special în ultima porțiune și pe linia de transfer de la cuptor la coloană) permite menținerea acestei temperaturi la vaporii de 310...320°C. Aceasta evită descompunerile termice asigurînd stabilitatea culorii produselor. Temperatura în zona de intrare a țițeiului în coloană (zona de vaporizare) este menținută la cca 300°C. Temperatura la vîrfurile coloanelor variază în raport cu curba de distilare a benzinei și este, în general, de ordinul a 115...120°C. În cazul în care se face striparea cu abur, limita inferioară a acestei temperaturi trebuie astfel

aleasă, încît să evite condensarea apei pe talerele de vîrf. Temperatura de vîrf se determină prin calcularea punctului de 100% vaporizat pe curba de vaporizare la echilibru a benzinei dorite, corectată pentru presiunea parțială a acestui produs. Temperatura fracțiilor laterale este reprezentată de punctul de 0% vaporizat pe curba de vaporizare la echilibru, corectată pentru presiunea parțială a produsului din punctul respectiv. În calculul presiunii parțiale intră agentul de stripare și cantitatea de fracții care se scot mai sus de punctul considerat. Orientativ, temperatura pe talerul de scoatere a petrolului este de cca 170°C, pe talerul de motorină ușoară cca 210°C, iar pe cel de motorină grea de cca 265°C. Temperatura la baza coloanei este cu cca 10...25°C sub temperatura din zona de vaporizare. Căderea de temperatură se datorează, mai ales, evaporărilor suplimentare din zona de stripare, ca urmare a introducerii aburului. La aceasta se mai adaugă pierderile de căldură și, eventual, încălzirea aburului de stripare, în cazul în care acesta este introdus la o temperatură inferioară celei din baza coloanei. Cantitatea de abur de stripare introdusă variază cu natura țițeiului și cu tipul de operație și este de ordinul 1,5—7% gr. la striparea fracțiilor laterale și 3—15% la striparea păcurii. Numărul de talere utilizat la fracționarea țițeiului variază cu fracția obținută (tabelul 1). O problemă importantă în fracționare este gradul

Tabelul 1

Numărul de talere (distanțate de 0,55 m) recomandat la fracționarea țițeiului utilizînd striparea cu abur

Produsele de separat	Numărul de talere
Benzină ușoară — benzină grea	4—5
Benzină grea — petrol	3—5
Benzină — petrol	5—6
Petrol — motorină	4—5
Zona de evaporare — ultima fracție laterală	2—4
Striparea păcurii	4—5
Striparea distilatelor	3—5

de separare a produselor între ele. Frațiile distilate din țiței fiind amestecuri complexe de hidrocarburi, gradul de separare se apreciază prin diferența între temperatura inițială de fierbere a unei fracții și temperatura finală de fierbere a fracției imediat anterioare. Ambele temperaturi se referă la curbele de distilare STAS (Engler). Cu cît această diferență este mai mare, cu atît gradul de separare este mai bun. În cazul în care diferența are valori negative se utilizează termenul de încălecare. Deoarece punctele finale și inițiale de pe curbele de distilare STAS nu se determină cu precizie suficientă, se obișnuiește ca pentru aprecierea gradului de separare să se utilizeze diferența de temperatură între punctele de 95% distilat și 5% distilat. Gradul de separare este în funcție de numărul de talere și de rația de reflux. Datele din tabelul 1 sînt pentru un grad mediu de separare, cu refluxul obișnuit. Prin creșterea numărului de talere, fracționarea se îmbunătățește, dar se scumpește costul coloanei. Numărul de talere necesar separării fracțiilor de țiței scade cu creșterea temperaturii de fierbere a acestora, deoarece cerințele de separare sînt mult reduse la fracțiile grele și foarte complexe. În tabelul 2 se prezintă cîteva puncte de pe curba de distilare STAS a produselor obținute într-o instalație industrială de distilare atmosferică.

Distilarea în vid. Se aplică mai ales asupra păcurii, pentru obținerea fracțiilor de uleiuri (de obicei, trei sau patru) și a unui reziduu (masă asfaltosă sau reziduu de vid), precum și a distilatelor destinate cracării catalitice etc. Procesul se

Tabelul 2

Gradul de separare obținut într-o instalație de distilare atmosferică

Produsul	Număr de talere	Densitatea la 15°C	Distilare STAS, °C			
			Punct inițial	5% distilat	95% distilat	Punct final
Benzină	18	0,750	50	72	150	162
White spirit	8	0,816	152	160	193	205
Petrol	5	0,852	205	210	248	260
Motorină	4	0,893	230	250	350	365
Păcură	—	0,970	280	325	—	—

bazează pe distilarea hidrocarburilor grele în vid la temperaturi care să evite descompunerile termice. Ca atare, cu cît vidul va fi mai înaintat, cu atît temperatura de lucru va fi mai scăzută și deci cracările mai reduse. Acest aspect este deosebit de important în cazul distilării uleiurilor. Pentru a reduce presiunea parțială a vaporilor de ulei, distilarea trebuie efectuată în prezență de abur, deoarece altfel ar trebui să se lucreze la presiuni absolute de numai 5—10 torr, ceea ce este neeconomic. Aburul reduce presiunea parțială a vaporilor diferitelor hidrocarburi din păcură, practic conform legii lui Dalton. Pentru ca un lichid să înceapă să distile, este necesar ca presiunea sa de vaporii să atingă valoarea corespunzătoare presiunii care se exercită pe lichidul respectiv. Dacă se adaugă însă un gaz inert sau abur, presiunea parțială a lichidului care urmează să distile împreună cu aceea a aburului egalează presiunea atmosferică la o temperatură mai joasă decît punctul său de fierbere. Dacă U reprezintă numărul de moli de vaporii de ulei, A — numărul de moli de abur, p_u — presiunea parțială a vaporilor de ulei, p_a — presiunea parțială a aburului și P — presiunea totală, atunci:

$$\frac{U}{U + A} = \frac{p_u}{P}$$

și

$$\frac{A}{U + A} = \frac{p_a}{P}$$

Prin împărțire rezultă:

$$\frac{A}{U} = \frac{p_a}{p_u}$$

Deoarece $p_a + p_u = P$, se obține:

$$A = U \frac{p_a}{p_u} = U \frac{P - p_u}{p_u}$$

În felul acesta se poate calcula cantitatea necesară de abur pentru distilarea unei cantități de ulei la presiunea parțială p . Pentru exemplificare, în tabelul 3 se indică aburul necesar pentru diferite presiuni din zona de vaporizare și temperatura aproximativă de vaporizare dacă nu s-ar folosi abur. Instalația de distilare în vid se compune în principal din echipamentul de schimb de căldură (schimbătoare, cuptor, condensatoare, răcitoare), din coloana de fracționare și din sistemul de vid. Caracteristica principală a cuptoarelor instalațiilor de distilare în vid o constituie realizarea unei evaporări cît mai mari în țevile cuptoarelor, deci o cădere de presiune cît mai redusă în zona finală de vaporizare și pe conducta de

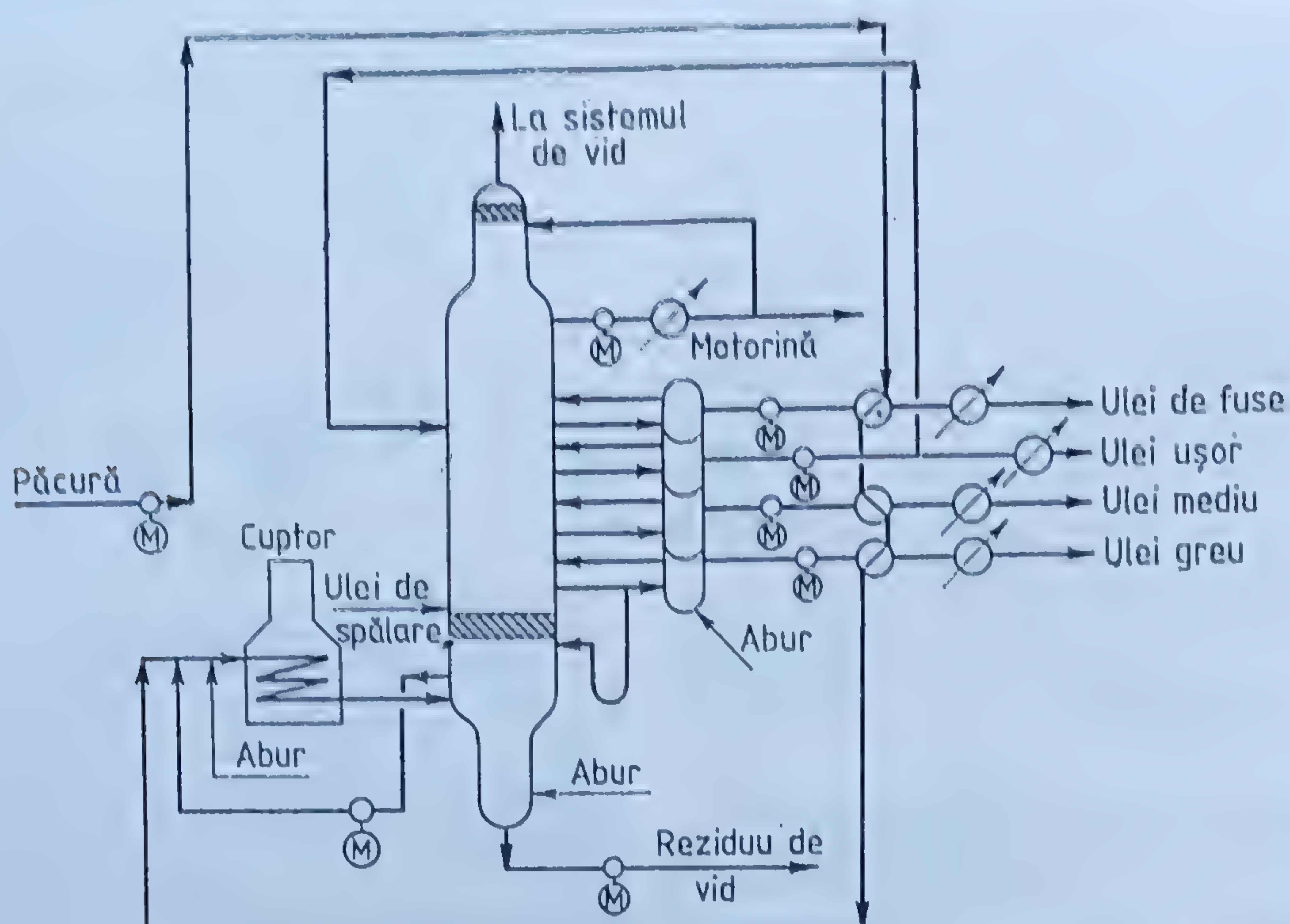


Fig. 5. 1. Schema unei instalații de distilare în vid a păcurii pentru obținerea fracțiilor de uleiuri.

Tabelul 4

Caracteristicile fracțiilor rezultate într-o instalație de distilare în vid (păcură din țel ușor Iran)

Caracteristici	Motorină	Ulei de fuse	Ulei ușor	Ulei mediu	Ulei greu
Densitate, d_4^{20}	0,845	0,890	—	0,920	0,937
Punct de inflamabilitate, °C	110	160	—	276	290
Punct de curgere, °C	—	0	—	42	51
Culoare ASTM	0,5	1	—	3,5	6,5
Viscozitate, cSt la 100°C	—	2,5	—	12,0	24,0
Indice de viscozitate	—	68	—	76	87
Sulf, %	—	1,54	1,58	1,68	1,85
Cocs Conradson, %	—	0,04	—	0,52	1,9
Cifra de neutralizare	—	—	0,36	0,41	0,44
Cifra de iod, %	—	—	2,5	3,7	4,4
Azot bazic, ppm	—	182	—	306	397
Azot total, ppm	—	685	—	1089	1440
Curba de distilare, % vol.					
punct inițial, °C	201	200	335	420	405
5% distilă la, °C	269	307	360	455	498
90% distilă la, °C	304	378	425	507	561
95% distilă la, °C	310	387	430	514	564
punct final, °C	328	394	440	524	569

Consumuri pentru o instalație DV de 1 005 000 t/an

Combustibil, kcal $\times 10^9$	170/t păcură
Abur 3 at, t	0,038
Abur 12 at, t	0,9
Apă recirculată, m ³	10
Electricitate, kWh	2

Tabelul 3

Aburul necesar pentru distilarea la diferite presiuni a unei păcuri de Mid-Continent

Presiunea în zona de vaporizare, torr	Proporția de abur pentru două temperaturi diferite în zona de vaporizare, %		Temperatura în zona de vaporizare fără abur, °C
	260°C	370°C	
760	265,0	188,0	526
100	31,6	21,7	432
50	14,5	9,1	407
40	10,6	6,6	400
30	7,1	4,0	393
25	5,3	2,7	387
20	3,5	1,5	382
18	2,8	1,0	378
16	2,1	0,5	373

transfer în coloană. O atenție deosebită trebuie acordată pentru a evita ca materialul să aibă temperatura maximă undeva în serpentina de încălzire și nu la ieșirea din cuptor, deoarece, după acest punct, temperatura poate să scadă, aportul de căldură necompensând efectul reducerii presiunii, ca urmare a căderii de presiune. Pentru evitarea unor astfel de situații, ce duc la cracarea produselor, se leagă în paralel tuburile din ultima parte a serpentinei, în care se introduce abur. Prin aceasta se reduce căderea de presiune și se mărește procentul vaporizat în cuptor. În practică, viteza materialului la rece în țevile cuptorului se consideră de 1—2 m/s, iar viteza produsului la ieșirea din cuptor 50—100 m/s. La distilarea atmosferică a țefeiului în păcură rămâne o anumită proporție de motorină, care favorizează vaporizarea la echilibru în coloana de fracționare, prin efectul presiunii sale parțiale. Totuși, în cazul unei instalații, probabil de capacitatea cea mai mare din lume (3,435 mil. t păcură pe an), păcura este supusă la o prevaporizare pentru a-i ridica punctul inițial de fierbere de la 343 la 382°C, ceea ce reduce alimentarea coloanei principale de vid (diametru 16,2 m, înălțimea 79,2 m) la 3 mil. t/an. Sistemul de condensare al unei coloane de vid depinde de curba de condensare a produsului de vîrf, de cantitatea de abur pentru reducerea presiunii parțiale, de prezența gazelor necondensabile, de căderea de presiune permisă, de capacitatea de prelucrare a instalației. În scopul reducerii căderii de presiune pe conducta de vapor, la unele instalații condensatorul s-a montat chiar la vîrf al coloanei. Uzual, condensarea se face pe talerele de vîrf prin introducerea refluxului de motorină, care este extrasă ca fracție laterală. Refluxul de interval (sau de recirculare) poate fi aplicat la două înălțimi diferite, cel inferior (care condensează 70—80% din produsul de vîrf) — cu un conținut de căldură mai ridicat — putînd servi pentru preîncălzirea materiei prime. Coloanele de fracționare sînt prevăzute cu talere a căror construcție trebuie să permită realizarea unei căderi de presiune cît mai mici (1—2 torr pe un taler). În acest scop se utilizează nivele mici de lichid pe taler sau talere fără nivel de lichid (talere cu stropire). Pentru distilarea în vid se folosesc talere cu clopoței, de diferite forme, care pot funcționa într-un interval mare de debite de lichid și vapor, talere perforate (sită) sau cu clapete liberi (sau cu articulații). Dintre ultimele modele este de menționat tipul „grătar”, care prezintă eficacitate mare pentru distilarea în vid. În cazul distilării pentru obținere de uleiuri, numărul de talere utilizat între fracții este de 2—5, de regulă 3—4. La distilarea materiei prime pentru cracare catalitică se utilizează numai 1—2 talere, dar se evită antrenările de produse reziduale cu conținut relativ mare de asfalt și de metale prin montarea unui deflector de picături. Acesta este constituit

dintr-un strat de sîrmă special tricotată, cu înălțimea de 10—15 cm, cu 95—98% spații libere. Deflectorul de picături se montează în practică toate coloanele de fracționare (deasupra intrării conductei de transfer și la vîrf al coloanei), pentru evitarea antrenării de picături lichide în vapor (v. Deflector de picături). Sistemul de vid constă din condensatoare barometrice și ejectoare cu 2 sau 3 trepte. Presiunea minimă în instalație este înaintea condensatorului barometric principal și nu poate cobori sub presiunea de vapor a apei care se utilizează la condensare. În general, temperatura în condensatorul barometric este cu cca 4°C mai mare decît temperatura de intrare a apei. Cu apă de 15...18°C se pot realiza presiuni de 17—20 torr. Ca urmare a căderilor de presiune pe liniile de vapor, în condensatoarele de vîrf și prin talerele coloanei, presiunea în zona de vaporizare crește la valori de ordinul a 50—80 și chiar 100 torr. În aceste condiții, pentru a asigura o vaporizare satisfăcătoare, temperatura în zona de vaporizare trebuie să fie în jur de 400°C și chiar mai mare. Pentru a putea lucra la temperaturi mai coborîte (la care nu au loc descompuneri termice), în coloanele de vid se lucrează cu injecție de abur de stripare. Consumul de abur este variabil, în funcție de natura păcurii, de procentul ce trebuie evaporat și de presiunea în zona de vaporizare. Față de materia primă, consumul de abur introdus în cuptor și în coloana de fracționare poate ajunge în unele instalații pînă la cca 10% (eventual chiar 30%), din care 1/3 pentru cuptor. Temperatura în zona de vaporizare variază în raport cu procesul. La obținerea uleiurilor temperatura nu depășește în general 375°C, pe cînd la distilarea pentru materie primă pentru cracare catalitică temperatura poate depăși 400°C. În aceste cazuri însă se iau măsuri speciale de menținere a reziduului cît mai puțin la temperaturi ridicate. Numărul talerelor între plăcile colectoare este fixat arbitrar între 3 și 5. Dacă se folosesc talere de tip colector, aceasta implică 4 talere maximum între colectoare, deoarece placa respectivă conține ca un taler. Dacă se folosesc talere de tipul cu coșuri este necesar un taler în plus pe fiecare secție, pentru a asigura un grad egal de fracționare. Uneori se combină două-trei talere de tipuri diferite, în scopul asigurării unei mai bune fracționări. Se construiesc unele coloane cu 40 talere, de pe care se scot patru sau chiar cinci fracții (motorină și patru uleiuri). O astfel de coloană are înălțimea de 40 m. Coloana principală a instalației de mari dimensiuni menționată anterior, care prelucurează anual 3 mil. t păcură, este prevăzută pentru șase fracții. În cazul coloanei reprezentată în fig. 5 (talere cu clapete), în condiții normale de funcționare s-au obținut încălecări de 12°C între temperaturile de distilare pentru 95% și a fracției următoare pentru 5% — ulei de fuz, 27°C — ulei ușor, 25°C — ulei mediu, 16°C — ulei greu, ceea ce constituie o fracționare destul de bună (tabelul 4). O fracționare chiar mai bună este indispensabilă pentru realizarea uleiurilor de bază superioare necesare pentru formularea uleiurilor multigrade pentru motoarele autovehiculelor.

Bibl.: Nelson, W. L., *Petroleum Refinery Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1958; Rădulescu, G. A., Grigoriu, D. I., *Tehnologia distilării în vid pentru obținerea uleiurilor minerale*, în *Petrol și Gaze*, nr. 11, p. 467, 1959; Nr. 2, p. 83, Nr. 4, p. 178, 1960; Rădulescu, G. A., Grigoriu, D. I., ș.a., *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. Tehnică, București, 1970; McClure, Jr., M. R., Maniscalco, G., 2nd Symposium on Arab and International Lubricating Oil Industry, Wahran — Al — Jazair, Algeria, 27—29 iun., 1981; Rădulescu, G. A., Ilea, M., *Fizico-chimia și tehnologia uleiurilor lubrifiante*, Ed. Tehnică, București, 1982.

DISTILAREA EXTRACTIVĂ, proces difuzional de transfer de masă, care presupune adăugarea unui al treilea component la un sistem binar, pentru a facilita separarea componentelor sistemului prin distilare. D.e. este un exemplu tipic de proces de separare, care face apel atât la un agent de separare energetic (energie calorică), cît și la un agent de

separare de masă (solvent, dizolvant sau agent extractiv), care favorizează volatilizarea unui component. În măsură mai mare decât a celui alt component, după care utilizând energia calorică, într-un flux de distilare, separă cei doi componenți de purități avansate. Solventul adăugat modifică în mod diferit coeficienții de activitate ai amestecului lichid și deci echilibrul de fază lichid-vapori al celor doi componenți, favorizând astfel separarea acestora. Modificarea volatilității componenților este impusă de diferența mică dintre presiunile lor de vapori (punctele de fierbere), ori de existența unui amestec azeotrop, care nu permite separarea lor prin fracționare simplă. Prezența solventului în amestecul de separat creează o neidealitate între componenții amestecului, sau modifică neidealitatea existentă inițial, ceea ce conduce la creșterea volatilității relative a componentului 1 față de componentul 2, $\alpha_{1,2}$, exprimată de relația (1):

$$\alpha_{1,2} = \frac{P_1^0 \cdot \gamma_1}{P_2^0 \cdot \gamma_2} \quad (1)$$

Acest lucru este posibil dacă polaritatea solventului diferă considerabil față de unul din componenții amestecului binar. Modificarea presiunilor parțiale ale componenților sistemului binar depinde de forțele de atracție care se exercită între solvent și componenți, pentru care sînt responsabile, în primă instanță, numărul și intensitatea punților de hidrogen. Calitatea de solvent se poate aprecia cu ajutorul căldurilor de amestecare. Pentru ca raportul coeficienților de activitate să crească, favorizînd astfel separarea, este necesar ca solventul să realizeze pe cît posibil cu unul din componenți o căldură de amestecare mare, pozitivă (endotermă), iar cu celălalt una negativă (exotermă). Dacă ambele componente ale amestecului inițial sînt nepolare, atunci solventul este în mod frecvent o substanță polară. În unele cazuri este utilă adăugarea unei a 4-a componente, care de regulă este apa, cu scopul de a îmbunătăți proprietățile solventului, respectiv solubilitatea, selectivitatea și punctul de fierbere. Un exemplu tipic de d.e. îl constituie separarea benzenului de ciclohexan, cu ajutorul fenolului, în calitate de solvent. Benzenul și ciclohexanul au puncte de fierbere foarte apropiate la presiunea atmosferică (80,1°C, respectiv 80,8°C) și formează un azeotrop cu punct minim de fierbere, care conține 51,5% mol benzen (fig. 1). Prezența fenolului — component relativ

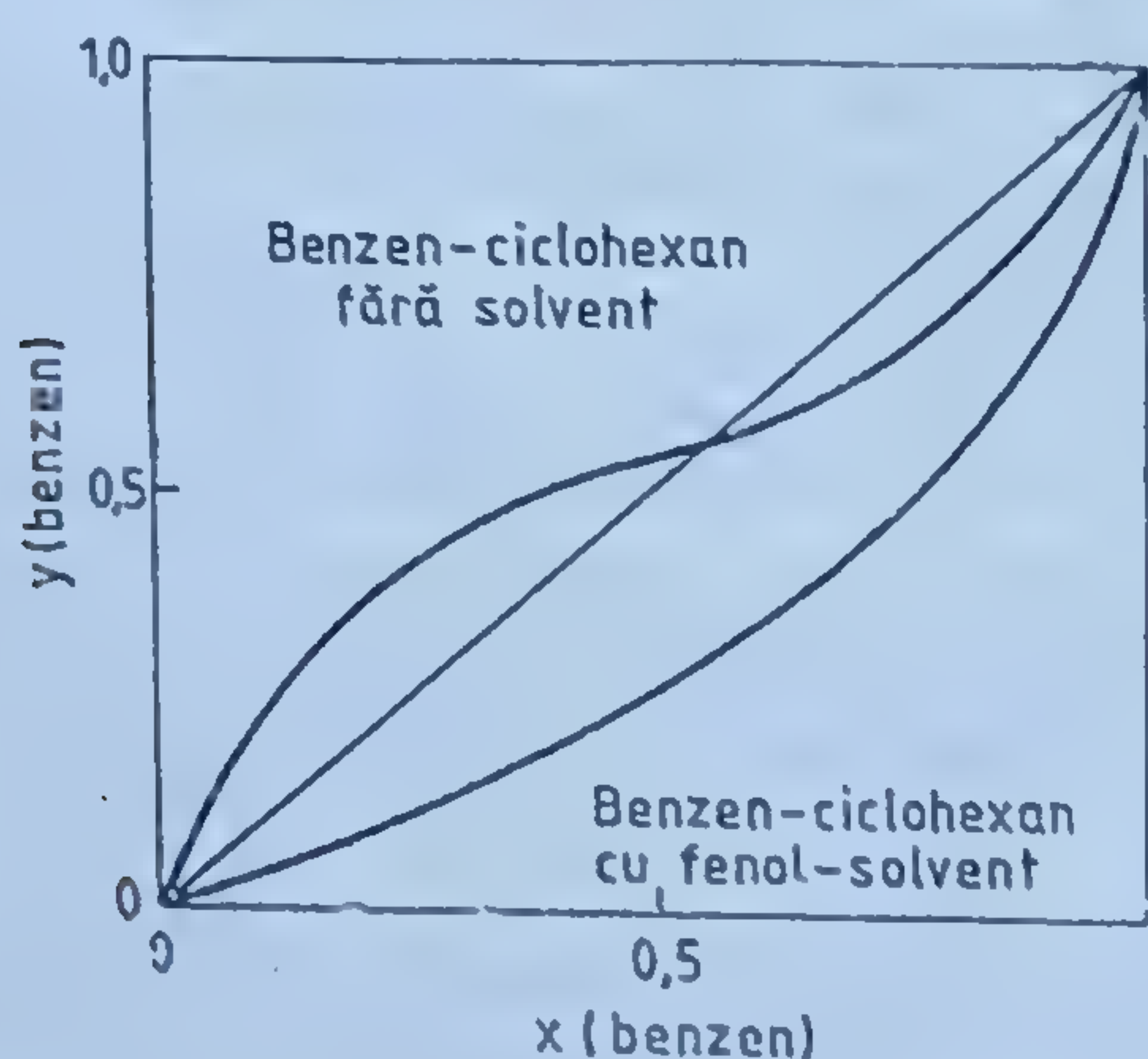


Fig. 1.

polar în sistem — mărește în mod sensibil raportul ciclohexan-benzen în faza de vapori, la echilibru. D.e. se realizează într-o instalație reprezentată schematic în fig. 2. Fluxul de alimentare, format din amestecul de ciclohexan și benzen, este introdus în coloana de absorbție în punctul F, situat aproximativ la mijlocul coloanei. Acesta delimitează zona

superioară de absorbție și cea inferioară de stripare a coloanei. Fenolul este alimentat continuu în punctul S, pe un taler apropiat de virful coloanei, în scopul menținerii unei

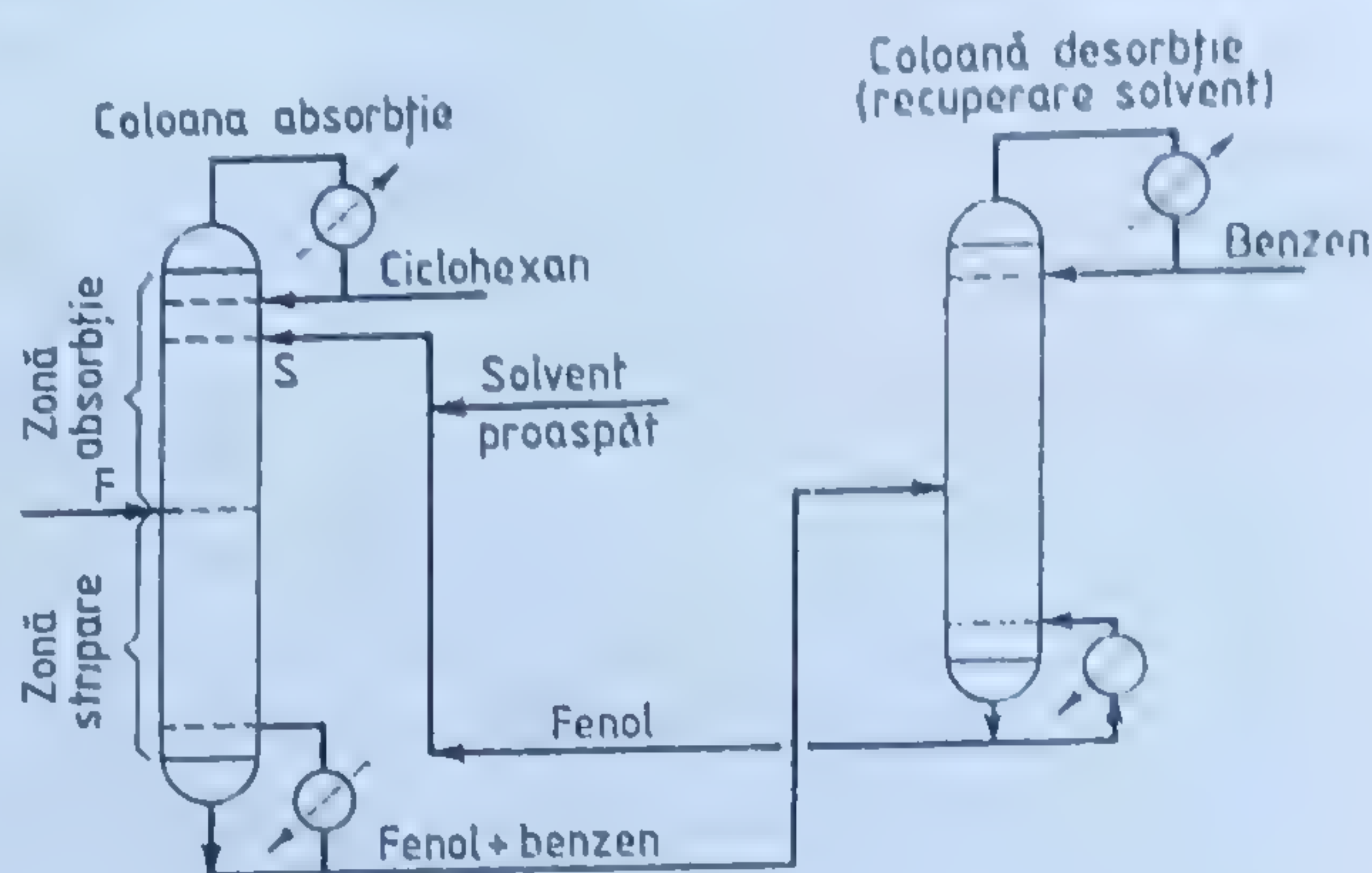


Fig. 2.

concentrații ridicate de solvent de-a lungul coloanei. Fenolul mai puțin volatil în raport cu componenții materiei prime, parcurge coloana în sens descendent, părăsind blazul coloanei împreună cu benzenul. De regulă, concentrația medie a solventului pe tălerea coloanei, în faza lichidă, se menține la cea 80% mol, deoarece volatilitatea ciclohexanului este mai mare la concentrații ridicate de solvent. Secțiunea de coloană dintre punctele F și S, numită zonă de absorbție, servește pentru a absorbi benzenul din faza de vapori, astfel încît vaporii care rezultă la virful coloanei, constau, în principal, din ciclohexan și urme de fenol. Pentru a diminua contaminarea cu solvent a produsului distilat, coloana mai dispune de câteva talere deasupra prizei de solvent. Produsul de blaz al coloanei, constituit, în principal, din fenol și benzen, este introdus în coloana de desorbție, din care se obține benzenul, ca distilat, și fenolul, ca produs de blaz, care se recirculă în prima coloană. Debitul de solvent care deversază din taler în taler, este relativ constant, datorită volatilității sale scăzute, dar concentrația solventului în faza lichidă se modifică brusc în punctul de alimentare cu materie primă, în cazul cînd aceasta se introduce în fază lichidă. De aceea, uneori, materia primă se introduce sub formă vaporizată, pentru a evita diluarea exagerată a solventului, cu repercusiuni nefavorabile asupra eficienței separării. Refluxul la virful coloanei de d.e. este destinat, în special, reducerii antrenărilor de solvent în produsul distilat. În majoritatea cazurilor, instalațiile de d.e. sînt prevăzute cu o a 3-a coloană, destinată regenerării solventului prin fracționare simplă. Operarea cu succes a coloanei de d.e. impune, pe lângă adoptarea unui regim termic corespunzător, menținerea unei concentrații ridicate de solvent în faza lichidă, de obicei 40–90% mol, pentru a obține o creștere cît mai mare a volatilității relative. De asemenea, se cere o bună cunoaștere a relațiilor de solubilitate ale sistemului, pentru a asigura menținerea concentrației solventului în domeniul de miscibilitate. Alegerea solventului constituie problema principală a d.e. Numărul de solvenți disponibili pentru o separare prin d.e. este, de obicei, mult mai mare decît pentru o distilare azeotropă, datorită restricțiilor de volatilitate mai puțin severe. Solventul ales trebuie să aibă punctul de fierbere suficient de ridicat în comparație cu componenții materiei prime, pentru a preveni formarea unui azeotrop, dar nu atît de ridicat încît cerințele de căldură sensibilă la recuperarea solventului să devină excesiv de mari. Alte caracteristici dorite pentru un solvent sînt: să manifeste o selectivitate mare pe un interval cît mai mare de concentrație și o bună solubilitate cu componenții de separat; să fie chimic stabil și să nu reacționeze cu componenții materiei prime; să poată fi recuperat ușor și refolosit mult timp; să fie disponibil și ieftin și să nu fie toxic și corosiv. O metodă

rapidă de alegere preliminară a solvenților pentru d.e. constă în determinarea, cu ajutorul cromatografiei de gaze, a coeficienților de activitate la diluție infinită, pentru componentii sistemului în prezența solventului (γ_1^0 și γ_2^0). Raportul γ_1^0/γ_2^0 este o cale convenabilă de a prezenta efectul solventului asupra volatilității relative a celor doi componenți. Cu ajutorul unei aparaturii corespunzătoare, se pot obține date de echilibru L—V complete, izoterme sau izobare, pentru componentii sistemului în prezența diferitor solvenți, precum și alte informații necesare proiectării instalațiilor de d.e. Calculul numărului de echilibre al coloanei de d.e. se poate efectua pe baza bilanșurilor de materiale și termice, după metoda din teler în teler, dacă sînt disponibile date de echilibru L—V termice. Pentru calcule preliminare se poate utiliza o metodă simplificată, bazată pe faptul că solventul are o volatilitate mică și, ca atare, este prezent aproape exclusiv în faza lichidă. Acest lucru permite exprimarea compoziției lichidului și vaporilor „pe bază fără solvent”. Cunoștință compozițiilor de echilibru binar L—V, se poate construi curba de echilibru pentru o concentrație dată de solvent, care permite utilizarea metodei McCabe-Thiele pentru calculul numărului de echilibre al coloanei de d.e. Dacă materia primă este introdusă în coloană sub formă lichidă, concentrația solventului în zona de stripare se modifică mult, astfel încît sînt necesare două curbe de echilibru, corespunzătoare celor două zone cu concentrații diferite de solvent. În calculele de proiectare a coloanelor de d.e. debitul de solvent, debitul de reflux și condiția termică a alimentării sînt alese astfel, încît să se obțină profilul dorit al concentrației de solvent în coloană. Concentrația optimă de solvent este aceea care dă o volatilitate relativă satisfăcătoare pentru componentii cheie, evită apariția a 2 faze lichide pe oricare din talerele coloanei și menține cerințele de căldură sensibilă la un nivel rezonabil. D.e. are aplicații industriale multiple în domeniul industriei chimice, a industriei petrolului și petrochimiei. Dintre acestea se menționează: separarea butenelor din fracția butan-butene, utilizînd ca solvenți furfuralul, acetona, acetonitrilul; separarea butadienei din fracția butene-butadienă, cu ajutorul acetonitrilului, dimetilformamidei sau N-metilpirolidonei; separarea izoprenului de n-pentan folosind ca solvent dimetilformamida; purificarea fracției hexanice de benzen; separarea și purificarea dienelor de hidrocarburi acetilenice prin două trepte de d.e. (dublu distex).

Sin. *Fracționare extractivă*

Bibl.: Enomoto, M., *Bulletin of the Japan Petroleum Institute*, vol. 13, nr. 2, 1971; Suciu, G., Țunescu, R., *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1973; Taran, C., Strătuță, C., *Procese difuzionale de separare*, vol. 1, Ploiești, 1979; *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, vol. 2, Verfahrenstechnik I (Grundoperationen); Perry, Chemical Engineers Handbook, ed. V-a; King, C. J., *Separation processes*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1980.

DISTILAREA USCATĂ A LEMNULUI (mangalizare), pirogenarea la temperaturi de 400...600°C a bucăților de lemn, în scopul obținerii ca produs principal a mangalului și a subproduselor lichide și gazoase asociate.

Materia primă. Deși cerințele de lemn și valorificarea complexă a acestuia a redus cu mult disponibilul pentru mangalizare, există totuși domenii în care mangalul nu a putut fi înlocuit decît parțial (fonte speciale, industria alimentară, cărbuni activi etc.) și încă pentru mult timp el va constitui materia primă de bază, ceea ce justifică astăzi, ca și în trecut, importanța acestei industrii. Drept materie primă pentru mangalizare se poate folosi lemnul sub orice formă, fie obținut direct prin tăiere, fie ca deșeuri de la prelucrarea mecanică sau de la extracția de tananți. Ca esențe se pot utiliza atît speciile de lemn de foioase (fag, carpen, mesteacăn, stejar etc.), cît și lemn de rășinoase (brad, pin, molid etc.). Specia lemnului influențează calitatea, natura și randamentul produselor

obținute (fig. 1). Calitatea mangalului dorit dictează specia de lemn folosită. Cele mai bune randamente în mangal, metanol, acid acetic și gudroane sînt obținute din speciile de lemn

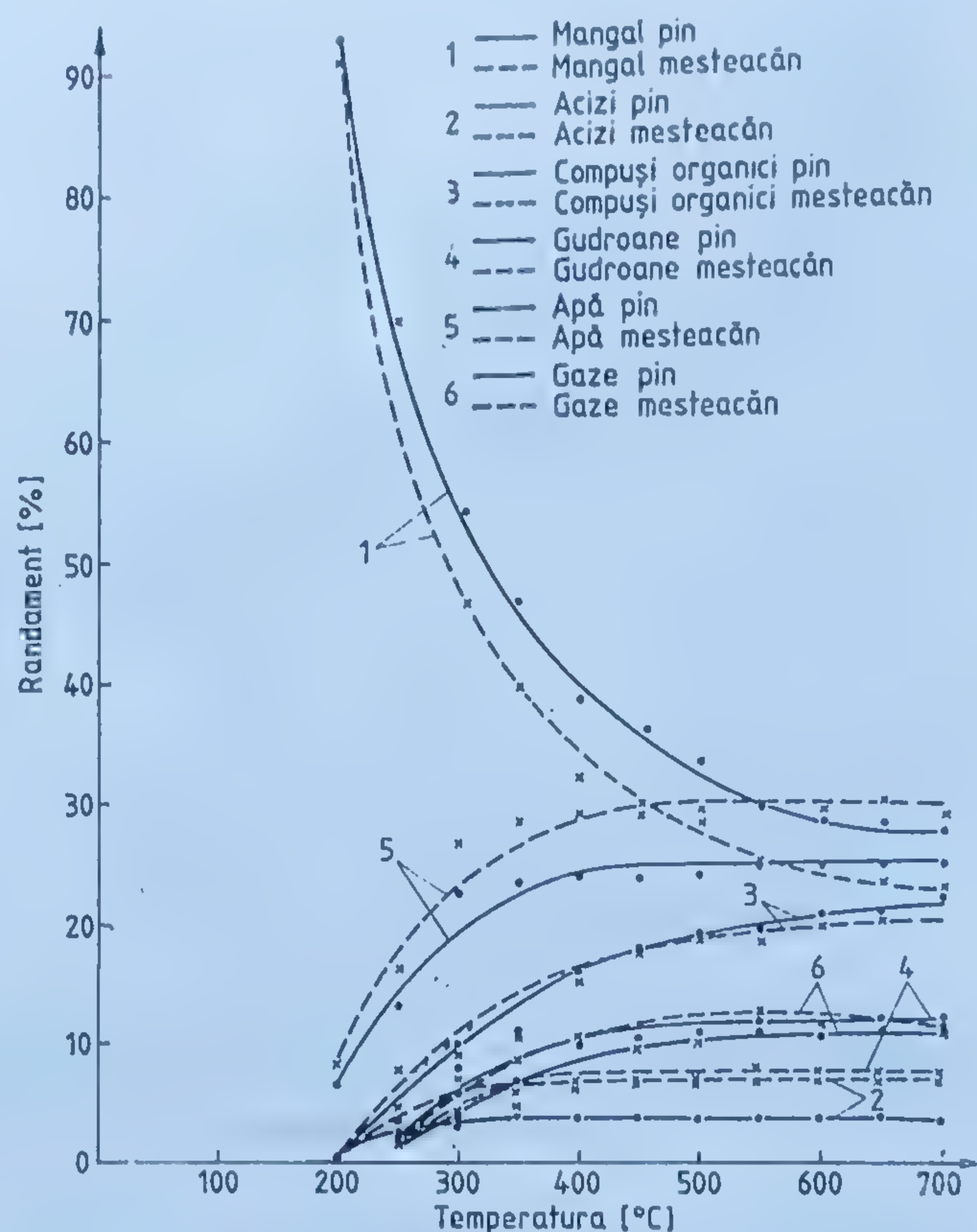


Fig. 1. Influența calității lemnului asupra randamentului în produse de mangalizare.

de foioase moi (salcie, tei, plop), randamentul în acid acetic este însă cu mult inferior. Lemnul de rășinoase dă randamente mici în produse de distilare. Totuși este utilizat deoarece dă un gudron bogat în terebentină. Mangalul obținut din rășinoase este mai sărac în fosfor decît cel obținut din foioase, ceea ce are importanță pentru industria metalurgică. Lemnul supus mangalizării trebuie să îndeplinească unele condiții: să nu fie putrezit (deoarece, în caz contrar randamentele în mangal și distilate sînt reduse, mangalul obținut este inferior și are tendință de autoaprindere); să aibă umiditate scăzută și anumite dimensiuni impuse de procesul tehnologic. Umiditatea lemnului variază cu specia, structura, perioada de tăiere, vîrsta, volumul porilor. Cu cît lemnul este mai compact, cu atît conținutul lui în apă este mai redus. Apa se găsește sub diferite forme în lemnul verde. Cea mai mare parte din ea este reținută mecanic în spațiile dintre celule și în canale, iar o mică parte se găsește în spațiile intercelulare, legată chimic de macromoleculele de celuloză. Cantitatea totală de apă din lemn, la tăiere, variază între 40 și 60 %, după specia și vîrsta lemnului, anotimp. Cu cît lemnul provine de la arbori mai tineri, cu atît conținutul în apă liberă este mai mare. De asemenea, primăvara și vara lemnul are un conținut mai ridicat de apă, decît toamna sau iarna. Pentru a fi supus mangalizării, lemnul trebuie în prealabil uscat pentru ca umiditatea lui să scadă la 10—20 % (după instalație). Uscarea lemnului se face natural (în aer) sau artificial (în camere de uscare). *Uscarea naturală*, caracterizată printr-o durată îndelungată (12—18 luni, fig. 2), depinde de mai mulți factori, și anume: de specia lemnului, de umiditatea inițială a lemnului, de mărimea bucăților de lemn, de temperatura și umidi-

DISTILAREA USCATA A LEMNULUI

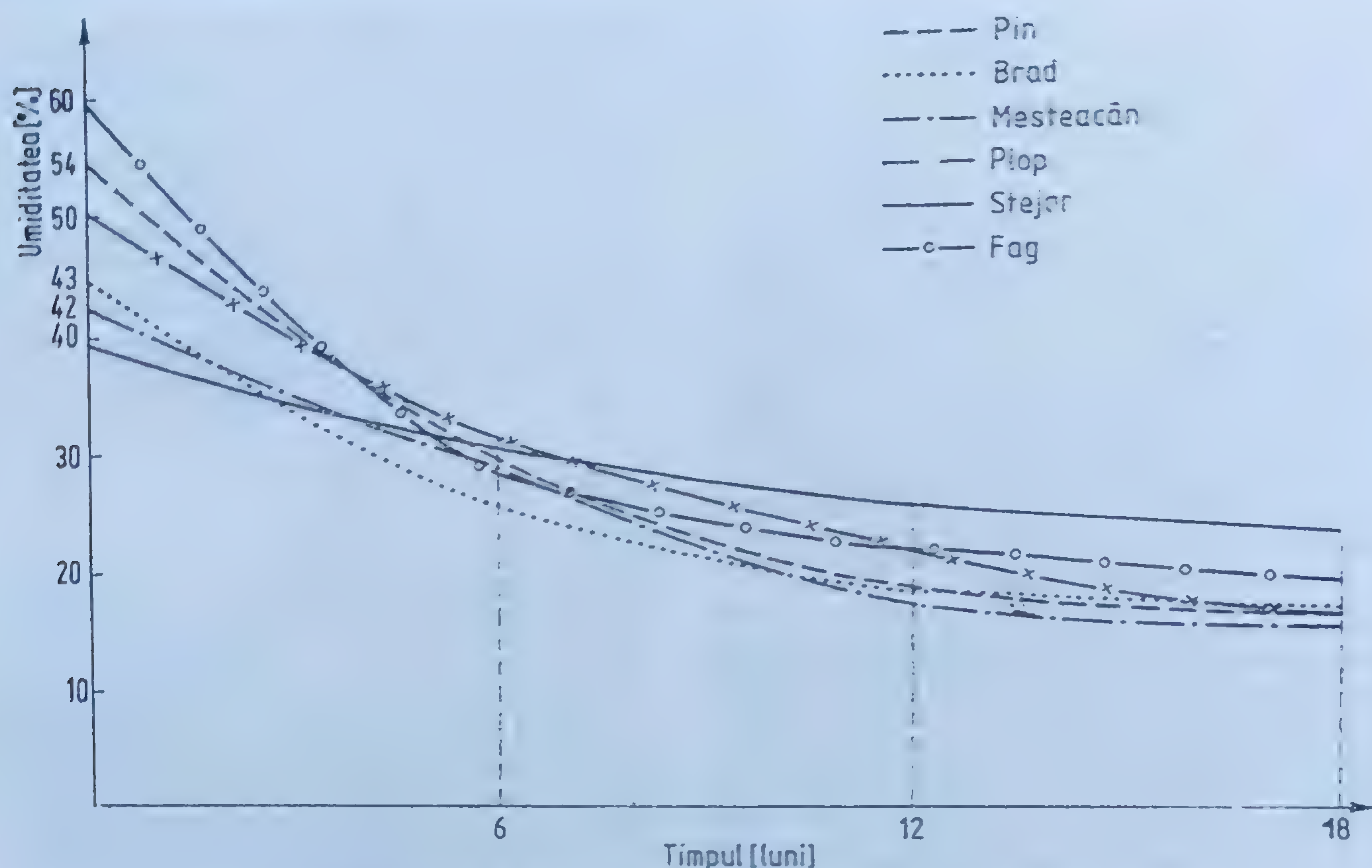
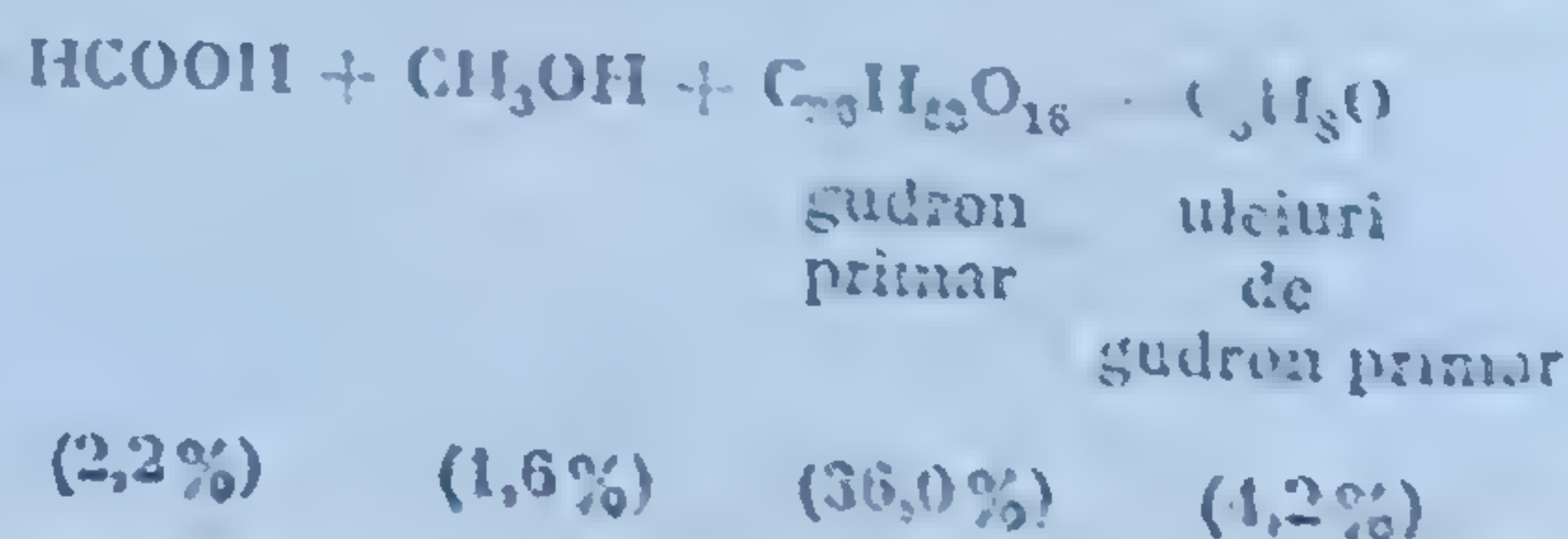
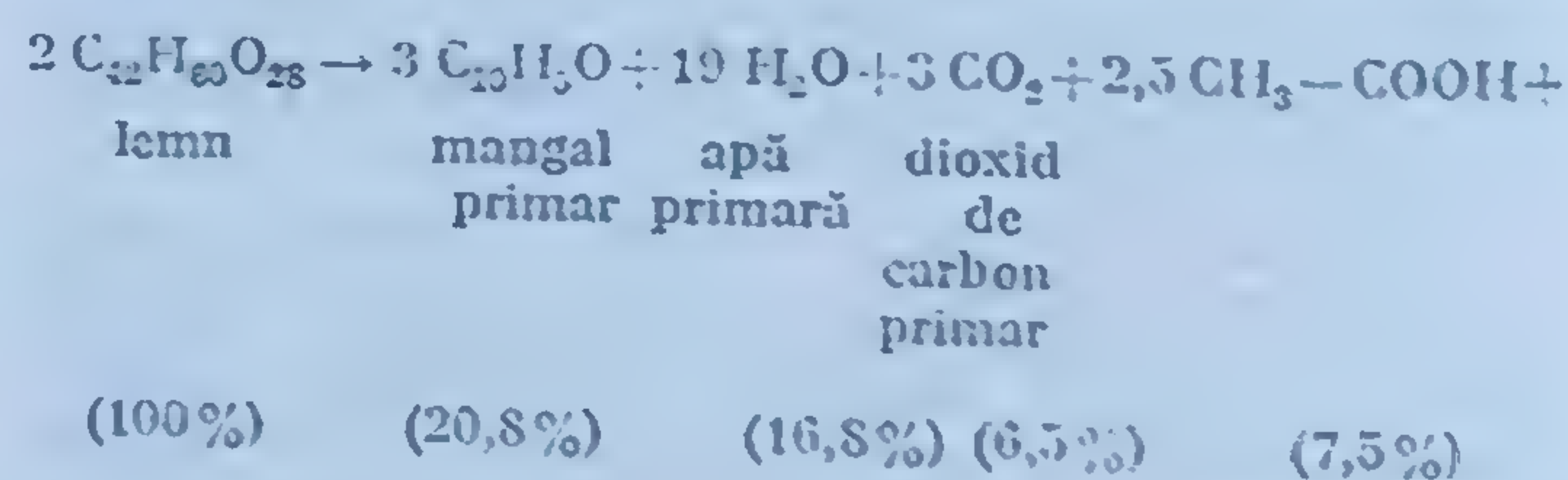


Fig. 2. Influența timpului de uscare asupra umidității lemnului în cazul uscării naturale.

tatea mediului înconjurător. S-a constatat că lemnul mai mărunt și cel cojit se usucă mai ușor decât lemnul necojit, în bucăți mari. Temperatura și umiditatea mediului au o influență mare asupra uscării lemnului. Când lemnul verde este uscat în aer, el pierde din apă până ce se atinge un anumit grad de umiditate, umiditatea de echilibru. *Uscarea artificială* se face cu mult mai repede decât uscarea naturală; prin aplicarea ei, durata de timp în care lemnul este păstrat în depozite, înainte de a fi trecut la carbonizare, este considerabil redusă; costul uscării rămâne totuși foarte ridicat, operația fiind energointensivă. Viteza de uscare a lemnului nu este constantă în toată perioada de uscare, ea este influențată de viteza de circulație a purtătorului de căldură și de umiditatea relativă a acestuia. Chiar și în uscarea cu funcționare continuă și cu admisie constantă a agentului purtător de căldură, viteza de uscare a lemnului prezintă variații. Astfel, la începutul procesului viteza de uscare este mare, eliminându-se apa nelegată chimic, apoi scade treptat, iar la sfârșitul uscării devine foarte scăzută, ajungându-se până la zero. Ținând seama de variația vitezei de uscare a lemnului, întregul proces de uscare poate fi împărțit în trei perioade: perioada vitezei constante de uscare (sau perioada evaporării libere), perioada intermediară de uscare și perioada difuziei interne, caracterizată prin evaporarea apei legate. Dimensiunile pe care trebuie să le aibă bucățile de lemn sînt de obicei fixe, ele determinînd calitatea manganului. Utilizarea deșeurilor de lemn drept materie primă prezintă unele avantaje, ca de exemplu faptul că operațiile de transport și încărcare în instalații pot fi complet mecanizate; de asemenea, randamentele în produse lichide sînt mai mari, manganul rezultat fiind însă de calitate inferioară.

Procesul tehnologic este un proces pirogenetic—de încălzire în absența aerului a materiei prime—a lemnului de diferite esențe sau deșeuri vegetale. Din procesul de manganizare

rezultă produsul principal, reziduul solid — manganul —, precum și gaze necondensabile și un distilat lichid (apele piro-lignoase). S-a observat că randamentele în produse obținute în laborator sînt diferite de cele obținute în industrie. Procesul de descompunere termică a lemnului este complex și dependent de viteza de încălzire. La temperaturi puțin peste 100°C se produce o pierdere în greutate a lemnului, care se accentuează pe măsură ce temperatura se ridică. În acest interval, compoziția lemnului nu este mult influențată. Când însă temperatura este de cca 250°C, viteza de descompunere a lemnului crește sensibil cu temperatura, viteza maximă fiind atinsă la 300°C. Este zona reacțiilor exoterme ce se produc pe baza oxigenului existent în material, oxigen ce produce oxidare. Reacțiile de descompunere exoterme prin căldura eliberată ridică temperatura la cca 450°C. Manganizarea lemnului se produce în două trepte. Klasen a arătat că reacțiile primare pot fi reprezentate, în total, prin ecuația:



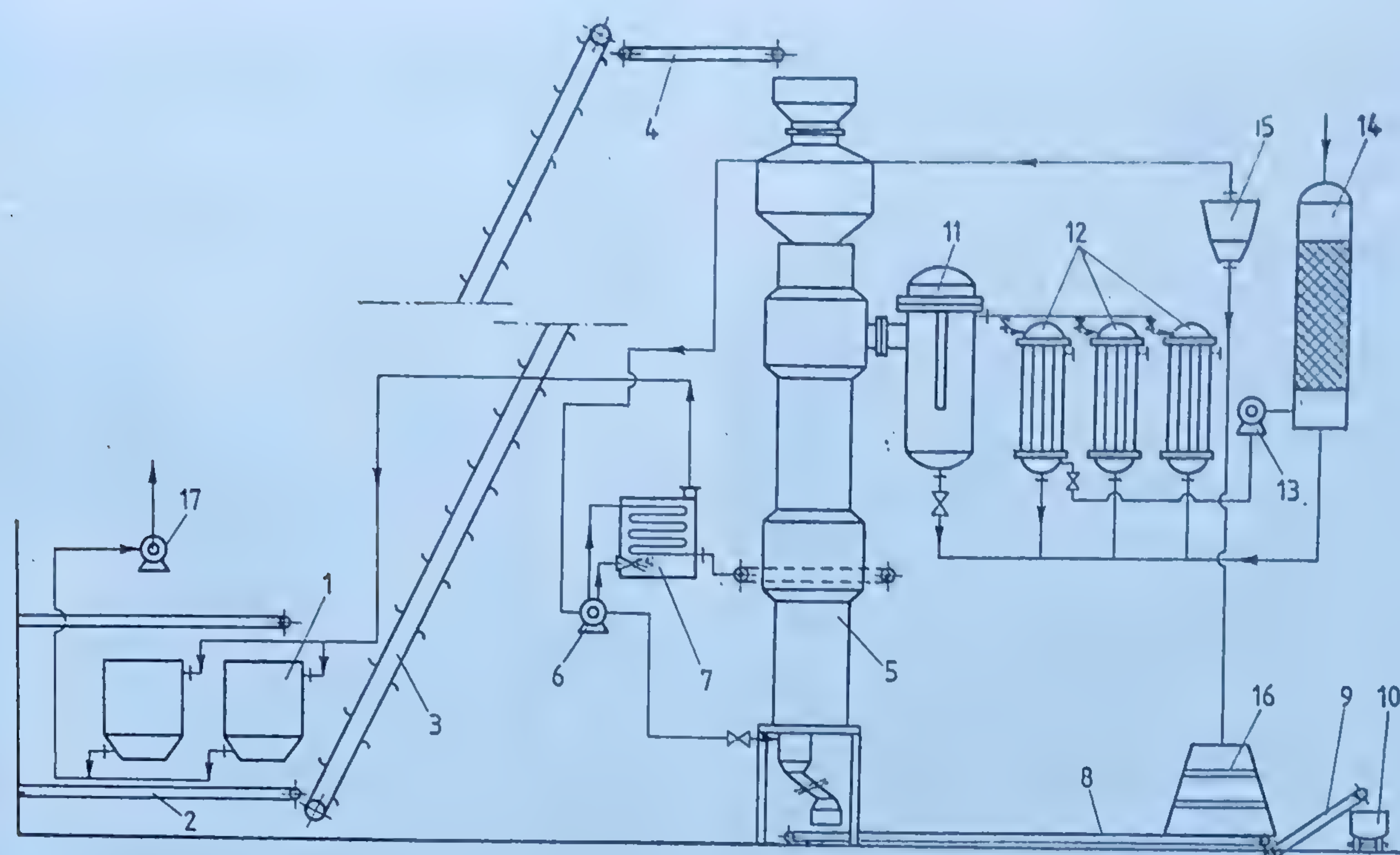


Fig. 3. Instalație de mangalizare a lemnului în retortă:
 1—buncăr; 2, 4, 8, 9—benzi transportoare; 3—elevator; 5—retortă; 6, 13, 17—exhaustoare; 7—cuptor pentru încălzirea gazelor; 10—vagonet; 11—separator de gudroane; 12—condensator; 14—turn de spălare; 15—separator de picături; 16—cadă pentru apele pirolignoase.

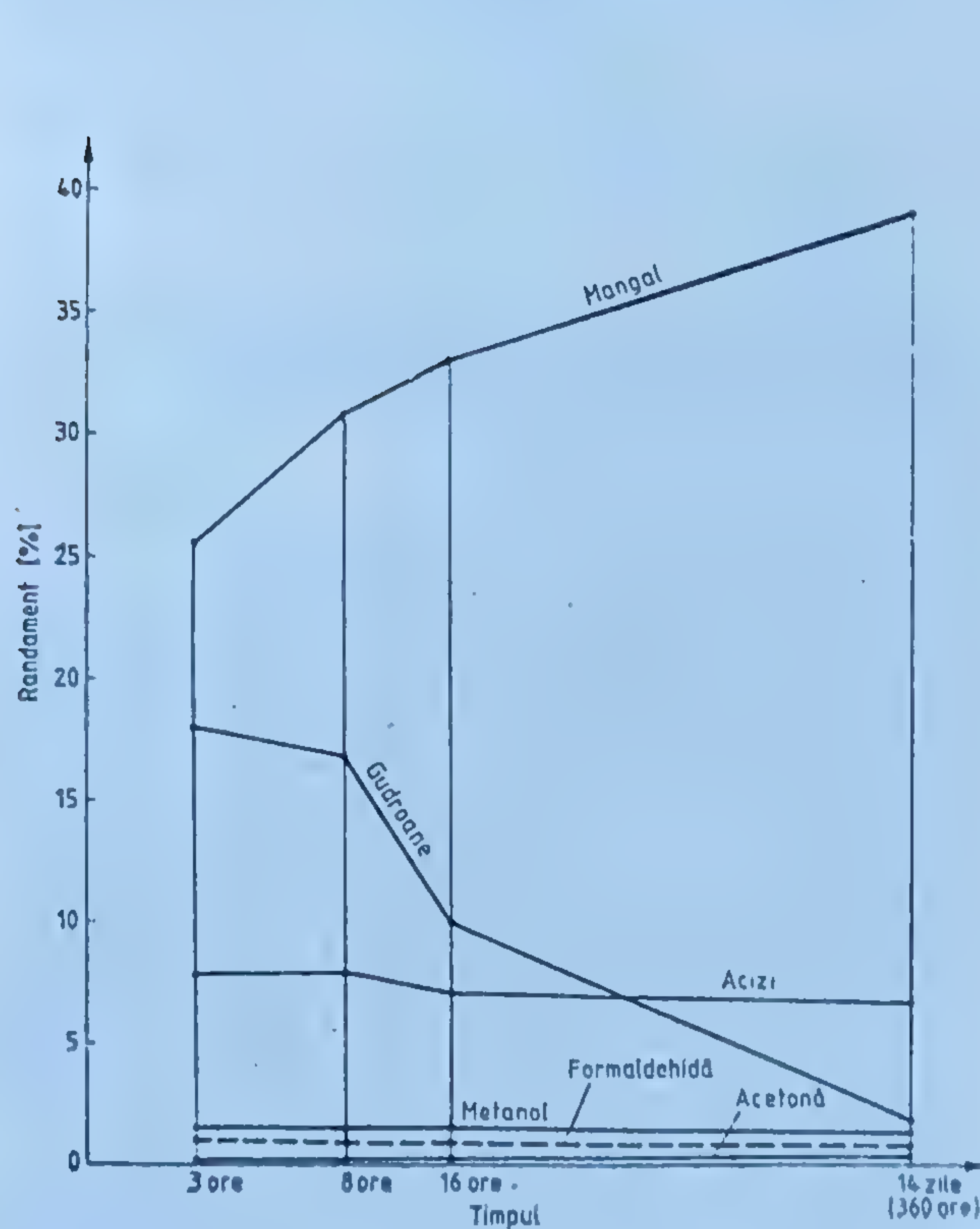


Fig. 4.

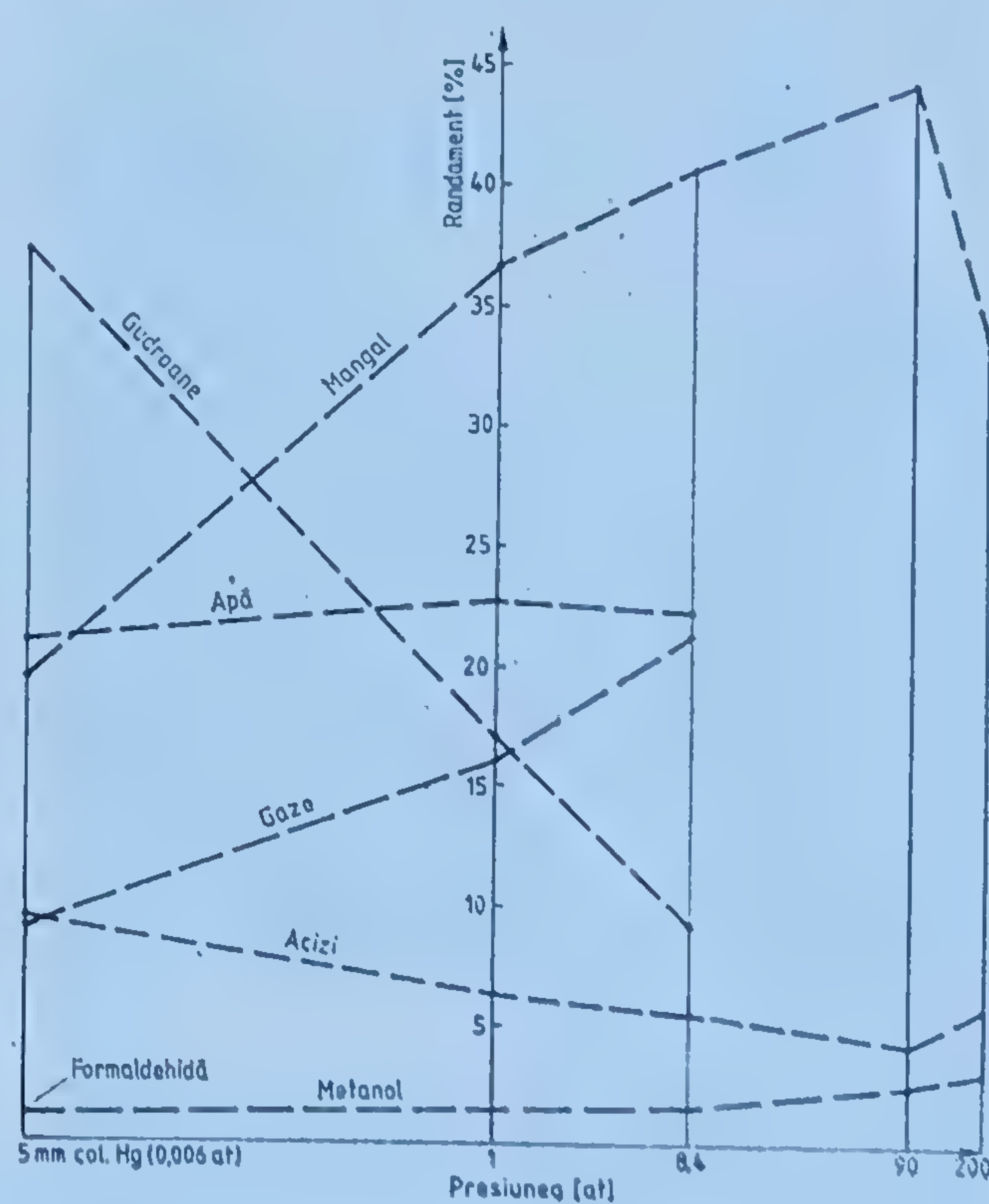
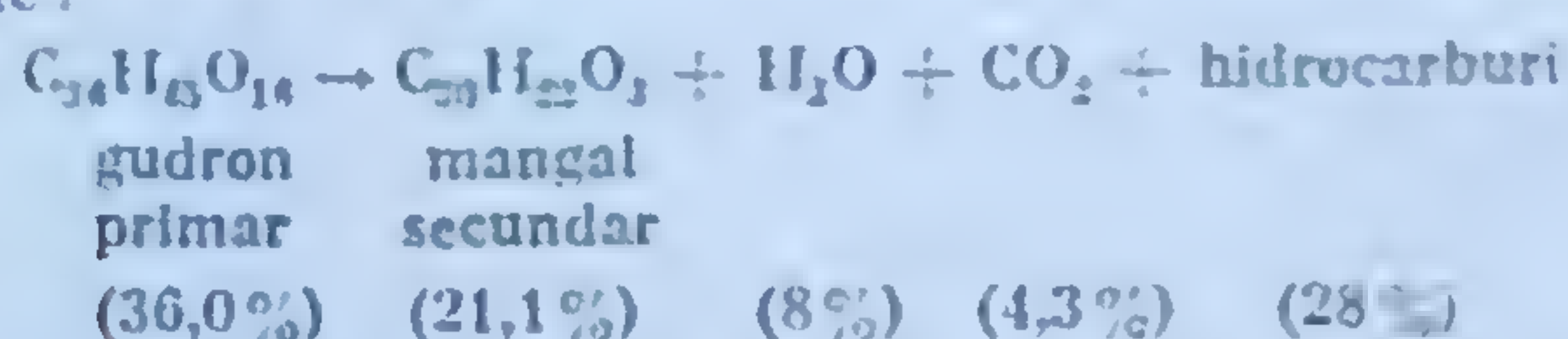


Fig. 5.

În a doua fază, gudronul primar este descompus mai departe:



În condițiile de pirogenare a lemnului, prima treaptă a procesului (reacțiile primare cu formare de mangal și gudron primar) este imediat urmată de treapta a doua (reacțiile secundare), astfel încât pe măsură ce gudronul primar se formează, el este descompus în gudron secundar, mangal și gaze. Dacă mangalizarea ar fi condusă așa de încet, încât reacțiile care au loc la temperatura distilării uscate să tindă la formare de produse stabile, gudronul ar trebui să dispară complet, iar randamentul în mangal, ca și cel în apă și dioxid de carbon ar trebui să fie maxim. Tehnologia mangalizării lemnului cuprinde două faze: pirogenarea propriu-zisă și separarea produselor de distilare. Procesul se realizează în instalații de diferite sisteme, cele mai vechi fiind bocșele și grămezile de lemn acoperite cu pământ. Ele se mai folosesc și astăzi pentru obținerea mangalului chiar în păduri, la locul de tăiere a lemnului. Mangalul rezultat în acest mod se numește mangal de bocșă. Instalațiile moderne sînt retortele de cărămidă sau metalice. Mangalul rezultat astfel se numește mangal de retortă. Procesul este realizat în instalații continue și discontinue. În instalațiile cu funcționare discontinuă operațiile se întrerup pentru încărcarea lemnului și descărcarea mangalului. Procesul de distilare a lemnului are loc în patru etape: încălzirea lemnului pînă la temperatura de 160...170°C, eliminîndu-se cea mai mare parte din apa liberă din lemn. A doua fază este încălzirea de la 160...170°C la 275°C, modificîndu-se compoziția lemnului și eliberîndu-se gaze (oxid și dioxid de carbon) și vapori care conțin acid acetic și puțin metanol. Această fază este endotermă. A treia fază este încălzirea de la 275°C la 370°C. Reacția este exotermă, formîndu-se diferite produse de distilare. A patra fază constă în încălzirea de la 370°C la 400°C; are loc calcinarea mangalului. Pentru conducerea procesului de mangalizare retortele trebuie să fie încălzite, pînă la începerea fazei a doua, adică pînă la 160...170°C, gazele formate fiind evacuate în atmosferă. Cu începerea fazei a doua distilatele se culeg. Cînd începe faza a treia focurile trebuie reduse, deoarece în această perioadă reacția este exotermă. În faza a patra, tot endotermă, temperatura se ridică la cca 400°C. Pentru ca randamentul în gaze să fie cît mai mic, încălzirea retortelor trebuie să se facă cu cca 5°C/h. În instalațiile cu funcționare continuă procesul nu este întrerupt pentru încărcarea retortelor cu lemn și evacuarea mangalului. Retortele cu funcționare continuă se pot grupa în: retorte orizontale în formă de tunel, în care lemnul încărcat în vagoane circulă în lungul retortei, și retorte verticale, în care lemnul este încărcat pe la partea superioară a retortei, traversează retorta carbonizîndu-se, iar mangalul obținut este evacuat pe la baza retortei. În fig. 3 este prezentată o instalație cu retorte verticale. Ambele categorii de retorte utilizează ca agent purtător de căldură gazele necondensabile supraîncălzite, rezultate de la pirogenare. Din pirogenarea lemnului se obțin trei grupe de produse: mangalul, apele pirolignoase și gazele necondensabile. Durata procesului de mangalizare, precum și condițiile în care se execută, gradientul de temperatură, presiunea, influențează randamentul în mangal și subproduse. În fig. 4 este prezentată influența duratei de mangalizare, iar în fig. 5 influența presiunii din retorta de mangalizare asupra randamentului în mangal și subproduse.

Mangalul, produsul principal, după ce a fost evacuat din retortă și răcit, este supus unor operații de separare a prafului și sortare, după dimensiuni, cu ajutorul unor site. Compoziția chimică a mangalului obținut variază după natura lemnului, condițiile tehnologice de uscare și pirogenare și condițiile de depozitare. Compoziția chimică a mangalului

și randamentul obținut sînt în strînsă legătură cu viteza de încălzire și cu temperatura finală de distilare uscată. Legătura între compoziția chimică, randament și temperatura finală de pirogenare se poate observa în fig. 6.

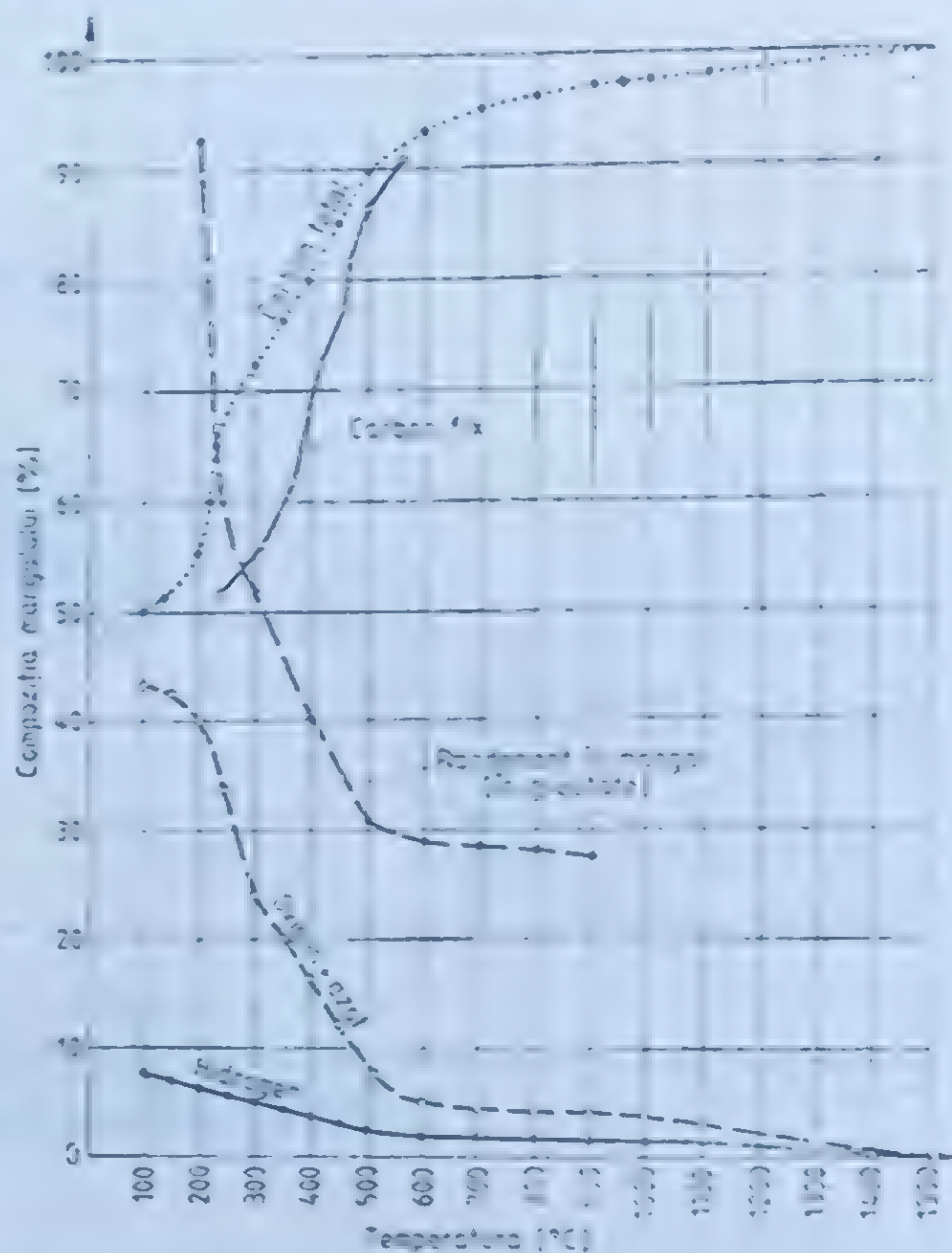


Fig. 6. Influența temperaturii de pirogenare asupra randamentului și analizei elementare a mangalului.

Mangalul de calitate trebuie să prezinte cît mai puține fisuri. Aceasta se realizează prin micșorarea mărimei bucășilor de lemn introduse la carbonizare și prin încetinirea procesului în timpul reacției exoterme. Astfel, se evită degajări puternice de vapori și gaze la fărîmîntarea masei lemnoase și deci a mangalului. Una din proprietățile cele mai importante ale mangalului și care determină în mare măsură posibilitatea utilizării lui în metalurgie este rezistența mecanică. Aceasta depinde de specia lemnului, de temperatura finală a distilării uscate, de durata procesului de uscare și de distilare, în special în perioada reacției exoterme. Rezistența mecanică a mangalului diferă după direcția presării: în lungul fibrelor, radial sau tangențial (fig. 7). Porozitatea mangalului depinde de specia lemnului, de durata de distilare și de temperatura finală. Mangalul din retortă, avînd o porozitate ridicată (80—87%), poate fi utilizat ca absorbant puternic. Greutatea specifică a mangalului poate fi considerată: reală (fără volum ocupat de pori), aparentă (cu volum ocupat de pori) sau în grămadă. Puterea calorică superioară a mangalului depinde de conținutul în carbon, aceasta fiind în strînsă legătură cu temperatura finală de distilare uscată. Puterea calorică a mangalului este de 7800—8200 kcal/kg. Ea variază în funcție de temperatură (conform fig. 8). Umiditatea mangalului descărcat din retortă este de 2—4%, însă datorită higroscopicității lui, ea crește, după un timp relativ scurt, la 6%. Mangalul depozitat în aer timp mai îndelungat își mărește umiditatea la 10—12%, iar dacă este depozitat neacoperit, umiditatea lui poate atinge chiar 70%. În acest caz, mangalul

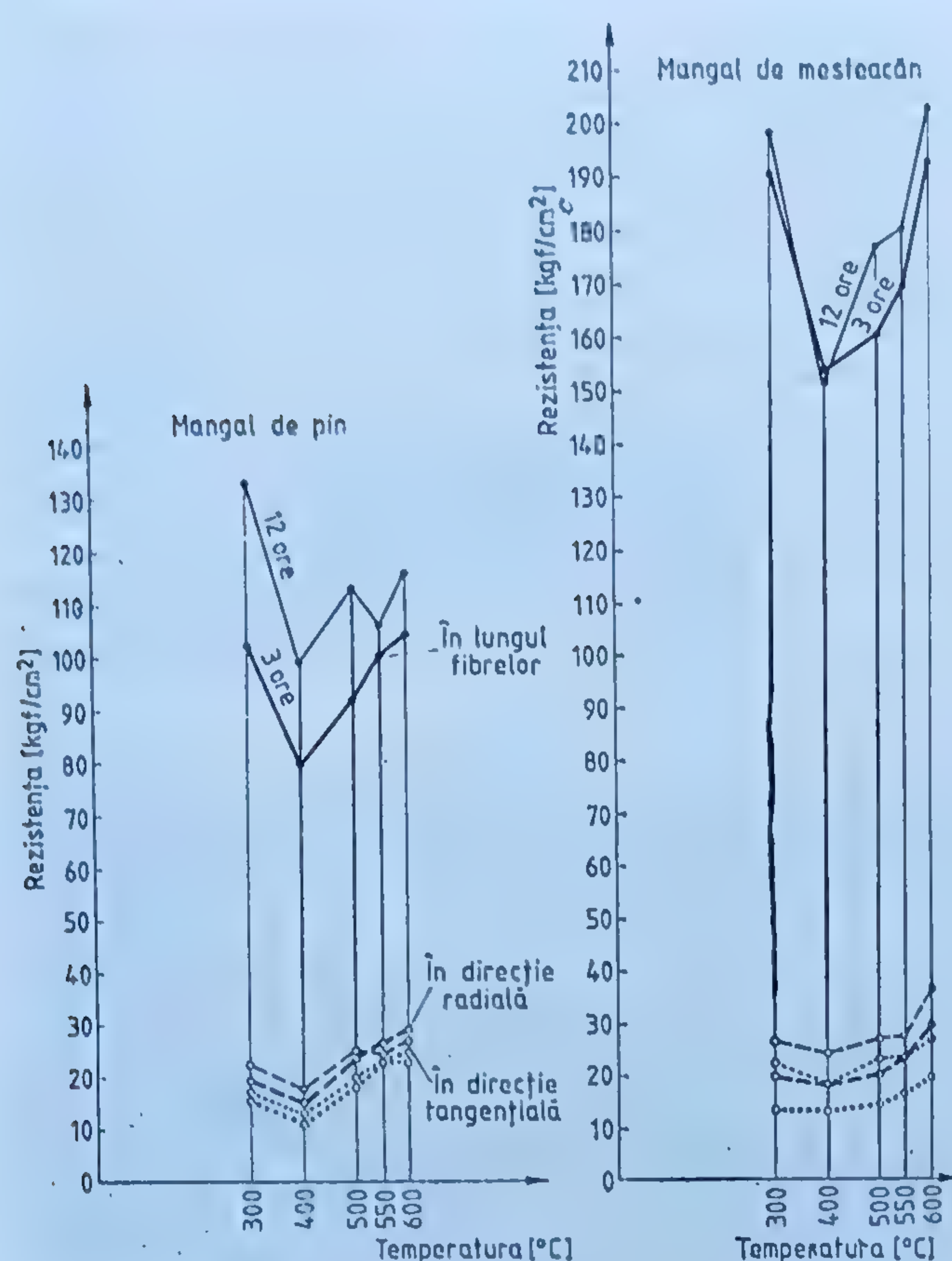


Fig. 7. Influența timpului și temperaturii de pirogenare asupra rezistenței mangelului.

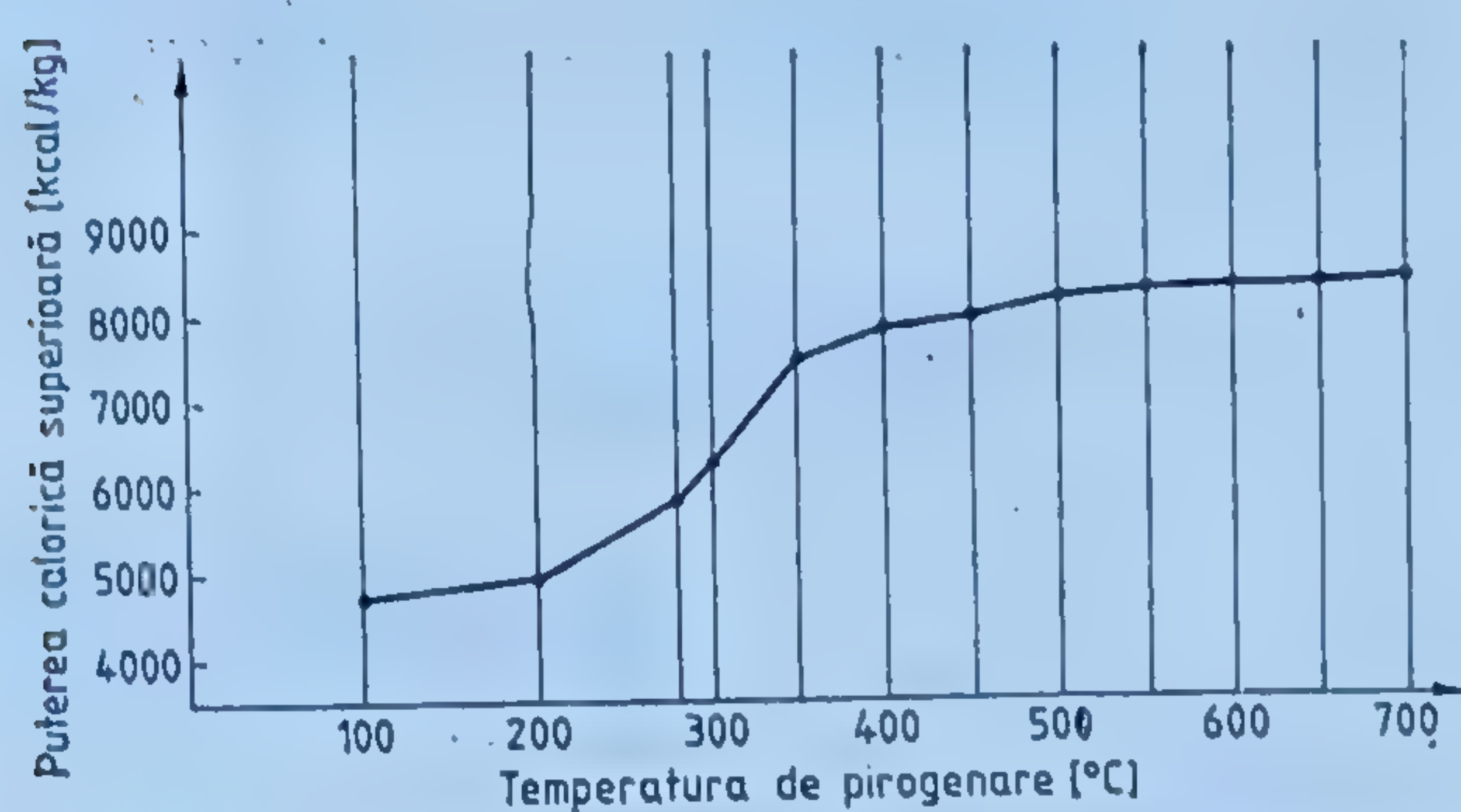


Fig. 8. Variația puterii calorice a mangelului funcție de temperatura de pirogenare.

crapă, devine mărunț și nu poate fi utilizat. Autoaprinderea mangelului se datorește absorbției oxigenului din aer și depinde în mare măsură de temperatura la care a fost obținut în procesul de distilare uscată. Mangelul obținut la 400...425°C conține cca 30% substanțe volatile și se autoaprinde greu la o temperatură de 145°C (în aer). Mangelul obținut la o temperatură mai ridicată conține mai puține substanțe volatile și se autoaprinde mai greu. Astfel, mangelul cu un conținut de 10% substanțe volatile se autoaprinde la 210°C. Mangelul mărunț și cel depozitat în grămezi mai mari se autoaprind mai ușor; la mangelul mărunț aceasta se explică prin suprafața de absorbție mărită pentru oxigen, iar la cel depozitat în grămezi prin pierderea de căldură, mai redusă

în grămada mare, decât în straturi subțiri. În fig. 9 este reprezentată diagrama temperaturii de autoaprindere a mangelului în funcție de temperatura finală de pirogenare. Utilizarea mangelului este foarte variată, și anume: în siderurgie, în industria feroalajelor, la prepararea produsului de cemen-

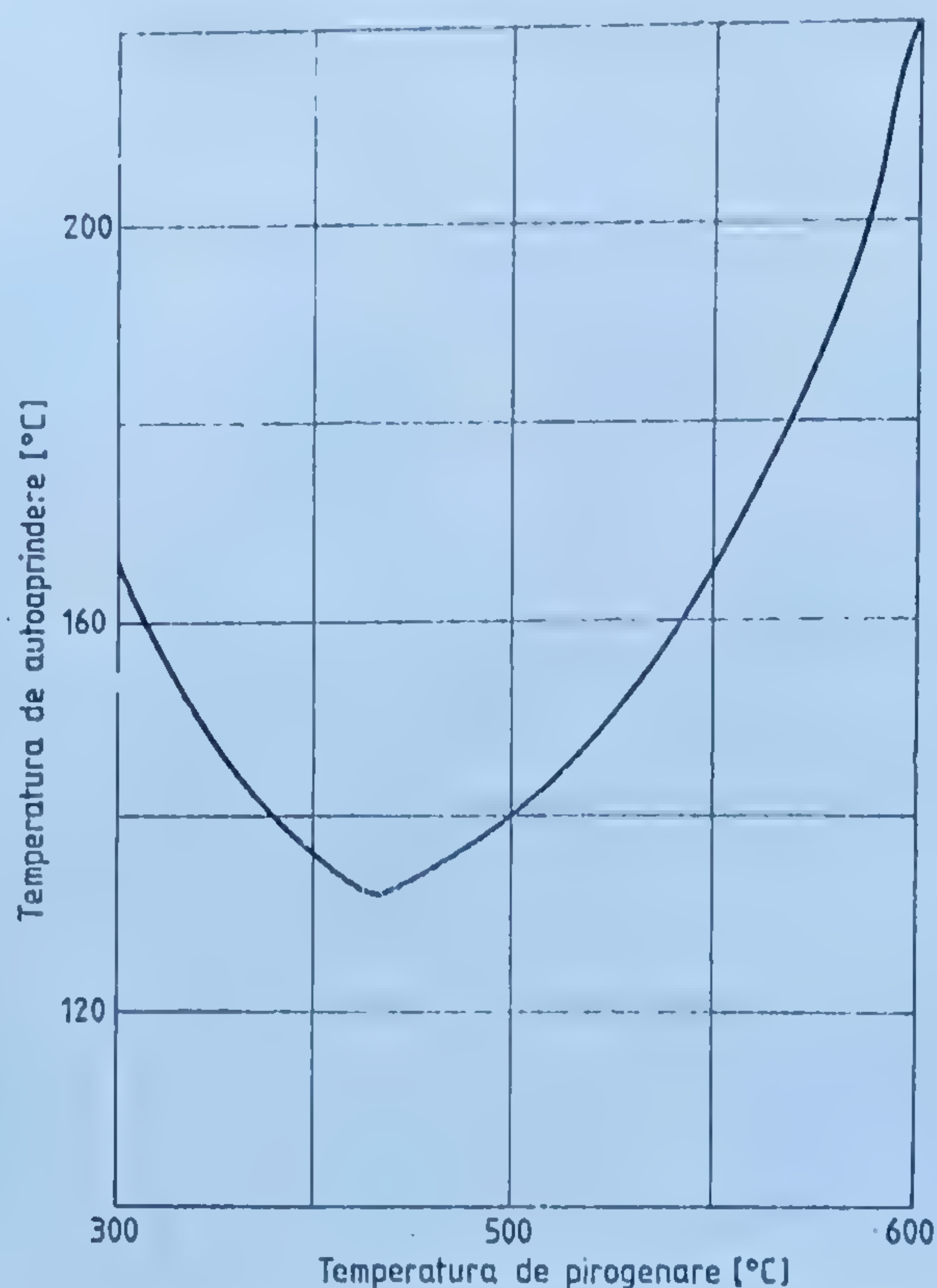


Fig. 9. Influența temperaturii de pirogenare asupra temperaturii de autoaprindere a mangelului.

tare pentru metale în industria electrozilor, în industria magneziului, la fabricarea cărbunelui activ, în industria chimică pentru producerea carbitului, a sulfurii de carbon, în sinteze organice, în industria chimico-farmaceutică, în industria explozivilor și în industria alimentară. Prin utilizarea mangelului în metalurgie se obțin produse de calitate superioară cu un conținut minim de fosfor și sulf, în comparație cu cele obținute din coals. Deoarece conținutul de fosfor în lemn este mai mic decât în coajă, se întrebuințează în acest scop, de preferință, lemnul cojit. Mangelul întrebuințat pentru obținerea fontei trebuie să prezinte rezistență mecanică superioară și un conținut maxim de carbon fix. În industria feroalajelor, ca reducător, mangelul are utilizare mai avantajoasă față de cărbune și coals, datorită conținutului redus de cenușă (1,2—1,5%) și a conductivității electrice mai mici (de 10—15 ori față de cea a coalsului). În industria magneziului, utilizarea mangelului în locul coalsului este, de asemenea, mai indicată din următoarele motive: mangelul poate fi mai ușor mărunțit, are conținut mai redus de cenușă și este mai reactiv. Industria electrozilor utilizează un mangel cu rezistență mecanică ridicată, cu un conținut redus de cenușă (maxim 0,6%).

Brichetarea prafului de mangel. Mangelul de retortă, în special cel mărunțit, este utilizat la brichetare. Brichetele au o rezistență mai ridicată decât a mangelului, prin transport nu se sfărâmă, au o umiditate scăzută (1—2%), iar greutatea specifică în grămadă este de 0,42 kgf/m³ față de 0,18 a mangelului. Ele pot fi utilizate drept înlocuitor de mangel sau combustibil de camping. În etapa actuală problema brichetării

mangalului prezintă o importanță deosebită, atât în ceea ce privește folosirea integrală a reziduului solid rezultat din procesul de mangalizare, cât și prin faptul că o serie de deșeuri de lemn și vegetale (coji, frunze etc.) pot fi transformate în praf de mangal, cu utilizări relativ reduse, dar care prin brichetare ar putea fi transformate în bucăți cu utilizări similare mangalului, acoperind parțial deficitul de lemn pentru mangalizare. Trebuie subliniat, de asemenea, faptul că brichetarea prafului de mangal constituie o operație importantă pentru industria cărbunilor activi. În general, pentru praful de mangal este recomandată brichetarea cu liant.

Obținerea unor amestecuri cât mai intime între liant și particulele de mangal necesită măcinarea mangalului la granulații cât mai fine, până la 1 mm, respectiv 0,2 mm. Unii autori recomandă ca mangalul să fie astfel fărâmițat încât 80% din masa lui să nu aibă dimensiuni liniare mai mari de 0,25 mm; alții recomandă proporții bine stabilite de mangal de diferite granulații, cum ar fi: 60% până la 0,4 mm, iar restul între 0,4—1 mm sau 60% până la 0,5 mm și 40% între 0,5 și 1,5 mm. Se recomandă ca măcinarea mangalului să se facă în stare uscată, deoarece astfel se consumă mai puțină energie. Trebuie ținut seama de faptul că amestecul de praf de mangal este exploziv. În caz că se cere ca măcinarea să fie făcută până la o anumită granulație, este necesar ca materialul fin măcinat să fie scos în mod treptat din moară, pe măsură ce se formează. Mangalul poate fi brichetat singur sau în amestec cu alți combustibili solizi, cum ar fi deșeuri de cărbuni, deșeuri de antracit, șlam de spălare a cărbunilor (uscat), rumeguș, turbă uscată, plante marine (în special praf de alge), lignină, celuloză, deșeuri de cocs, ace de conifere, semicocs de turbă. În unele cazuri, se recomandă pentru brichetare mangal obținut în condiții speciale de distilare sau chiar amestecuri de cărbuni preparați în anumite condiții. Se poate folosi pentru brichetare un amestec de mangal și cocs de turbă, fabricat prin încălzirea celor două produse timp scurt la 700...800°C și în absența aerului. În continuare, mangalul și cocsul sînt fin măcinate și amestecate în părți egale, obținându-se brichete cu aproximativ 99% carbon și cu o putere calorică de 8000 kcal/kg. Mangalul de boeșă, fiind mai puțin poros, se brichetează mult mai bine decît cel de retortă, ceea ce ar constitui un argument favorabil pentru brichetarea mangalului obținut în boeșe din deșeuri de lemn. Brichetarea mangalului se face cu lianți. Un liant de bună calitate trebuie să prezinte anumite proprietăți: să prezinte o putere mare de aglomerare, să aibă un consum specific redus, să fie ușor de procurat, să fie ieftin. În cazul brichetelor de produse combustibile mai este necesar ca liantul să nu micșoreze puterea calorică a materialului care se brichetează. În general, ca lianți pentru brichetele de mangal se recomandă gudroane (în special, cele de la distilarea lemnului), ajungînd pînă la 40% din greutatea brichetelor. Se pot folosi ca lianți și alte produse combustibile, cum ar fi: gudron de lemn, gudron de cocsificare, bitum petrolier, smoală de gudron de lemn, smoală de la distilarea gudroanelor de cocserie, latex de cauciuc, β -naftol, leșii bisulfite simple sau amestecate cu aldehide, gudron de la gazogene. Sînt situații în care pirogenarea și arderea liantului nu trebuie să degaje gaze cu mirosuri specifice, cum ar fi situația folosirii brichetelor în industria alimentară sau drept combustibil de camping. În acest caz lianții utilizați sînt amidonul, deșeurile de abator etc. Ca lianți necombustibili se recomandă: ciment, var, sticlă solubilă, ghips, carbonat de calciu, fluorosilicat de magneziu, sodă caustică, caolin, argilă și chiar apa. Pentru obținerea unor brichete de bună calitate se recomandă ca amestecarea substanțelor care se brichetează să fie cât mai continuă. Se preconizează uneori o amestecare cât mai omogenă și, în continuare, o depozitare timp de 24 h pentru „maturare”, pentru a interacționa mangalul cu liantul. Uneori se recomandă malaxarea mangalului cu gudron de lemn încălzit și, în continuare, o depozitare de cîteva zile înainte de presare (pentru mangalul de fag durata este de 7 zile și poate fi scurtată prin mărirea temperaturii camerei de depozitare). Alteori mangalul este

impregnat cu gudron înainte de pulverizare, prin înmuiere într-o baie de temperatură constantă care conține gudron de lemn sau de cocsificare. Impregnarea poate avea loc și în mai multe băi care conțin diferiți lianți. Uneori se recomandă ca amestecul de gudron și mangal să aibă consistența unei paste. Presiunea folosită variază între 72—200 kg/cm² și depinde de factorii descriși anterior, precum și de întrebuințarea ulterioară a brichetelor.

Există și autori care recomandă fabricarea brichetelor de mangal pentru cărbune filtrant și explozivi, folosind o presiune totală de 300—1000 at. În tehnologia brichetării se propune uneori o uscare a brichetelor în uscătorii cu bandă la 120...130°C pînă se ajunge la o umiditate de 10—20%. În continuare, brichetele sînt introduse în cupatoare de pirogenare timp de 4—5 h la 400...450°C, iar în cazul folosirii ca liant a gudronului de cocsificare minimum la 650°C. Pentru a obține brichete foarte rezistente la apă, ele se pot trata cu parafină sau impregna cu soluții sau emulsii de parafină brută, de rășini sintetice de gudron sau de uleiuri semi-sicative și sicative.

Apele pirolignoase sînt produse lichide obținute la pirogenarea lemnului, care formează un amestec dintr-un număr considerabil de compuși chimici. Apele pirolignoase obținute la d.u. al. de rășinoase, prin decantare, se separă în trei straturi: stratul superior care conține terebentină cu gudroane solubile în ea, stratul mijlociu format din apele pirolignoase decantate și stratul inferior de compuși organici insolubili în apă (gudroane insolubile). Prin decantare, apele pirolignoase obținute din lemn de foioase se separă numai în două straturi: ape pirolignoase decantate, conținînd o soluție apoasă de substanțe organice, și stratul inferior, format din gudroanele insolubile. Apele pirolignoase decantate conțin cantități importante de gudroane dizolvate, acizi, alcooli. Ele au o densitate de 1,025—1,050 g/cm³, un miros caracteristic, culoare galbenă pînă la roșu brun, conțin 80—90% apă și 10—20% diferite substanțe organice. Gudroanele insolubile sînt lichide cu miros caracteristic, au densitatea 1,01—1,10 g/cm³, culoarea diferă după natura lemnului. Ele conțin apă, acizi, alcooli, esterii etc. Compoziția chimică a apelor pirolignoase, precum și randamentul lor variază cu natura lemnului, cu umiditatea lui, cu instalația de distilare, cu durata carbonizării. Prelucrarea apelor pirolignoase are drept

Tabelul 1

Compoziția apelor pirolignoase în funcție de specia lemnului pirolizat

Componentul	Apele pirolignoase provenite de la distilarea lemnului de	
	foioase %	rășinoase %
Apă	81	91
Acid acetic	7—9	3,5
Metanol	2,5	1,25
Acetonă	0,56	0,28
Gudroane	peste 7	4

scop separarea gudroanelor, a acidului acetic și a metanolului, cum și a unor produse secundare. În tabelul 1 este dată compoziția apelor pirolignoase în funcție de specia lemnului pirogenat, iar în tabelul 2 sînt indicate datele privind compoziția chimică a apelor pirolignoase și randamentele în produse obținute prin pirogenarea lemnului de mestecărn. Există mai multe procedee pentru separarea fracțiilor componente

Tabelul 2

Compoziția apelor pirolignoase și randamentele în produse obținute prin pirogenarea lemnului de mesteacăn

Produsele	Compoziția apelor pirolignoase % gr.	Randamentul în ape pirolignoase kg	
		din 100 kg lemn absolut uscat	din 1 m ster lemn cu 23,18% apă
Acizi (exprimați în acid acetic)	9,05	7,12	22,80
Alcooli (exprimați în metanol)	2,89	2,27	7,27
Esteri (exprimați prin acetat de metil)	4,12	3,24	10,39
Cetone (exprimate în acetona)	2,74	2,16	6,90
Aldehide (exprimate în acetaldehidă)	0,99	0,78	2,49
Gudroane solubile și insolubile	10,52	8,27	26,40
Apă	69,69	54,83	175,60
TOTAL	100,00	78,67	251,85

ale apelor pirolignoase, mai cunoscute fiind: procedeul discontinuu cu cazane de distilare și procedee de distilare continuă. Unul din procedeele discontinue cu trei cazane de distilare folosește instalații de tipul celor prezentate în fig. 10. După acest procedeu, apele pirolignoase sunt distilate în primul cazan (construit din cupru), vaporii distilați sunt trecuți succesiv în celelalte două cazane, unde sunt barboțați în lapte de var de 20%, care reține acidul acetic sub formă de acetat de calciu. Vaporii eliberați de acid, care reprezintă fracția alcoolică, sunt trecuți în răcitor, unde condensează metanolul brut. Soluția de acetat de calciu din cele două cazane se evacuează, după ce a atins concentrația în acetat de 20—25%, în rezervoare și de aici la fierbătoare, unde se concentrează la consistența unei paste care se usucă apoi la 125°C, rezultând un acetat de calciu granulat ce mai conține

separarea fracției alcoolice de fracția lichidă și de gudroane. Apele pirolignoase din rezervorul de alimentare trec, prin cădere liberă, printr-un preîncălzitor și intră, cu o temperatură de 80...90°C, în coloana de separare care este încălzită cu vaporii de ape pirolignoase acide, produși în vaporizator. Frajeciile alcoolice sunt antrenate în partea superioară a coloanei și trec printr-un deflegmator, la o temperatură de 70...75°C, iar apele acide conținând gudroane coboară la partea inferioară a coloanei, fiind colectate în fierbător. În coloana de spălare, se introduce, la partea superioară, apă caldă de la deflegmator, care dizolvă metanolul și formează un amestec al cărui punct de fierbere, datorită diluării mari, este mai ridicat decât 95°C. Acest amestec coboară la baza coloanei de spălare și intră în coloana de concentrare care lucrează la 100°C, unde, prin distilare, se separă de apa care

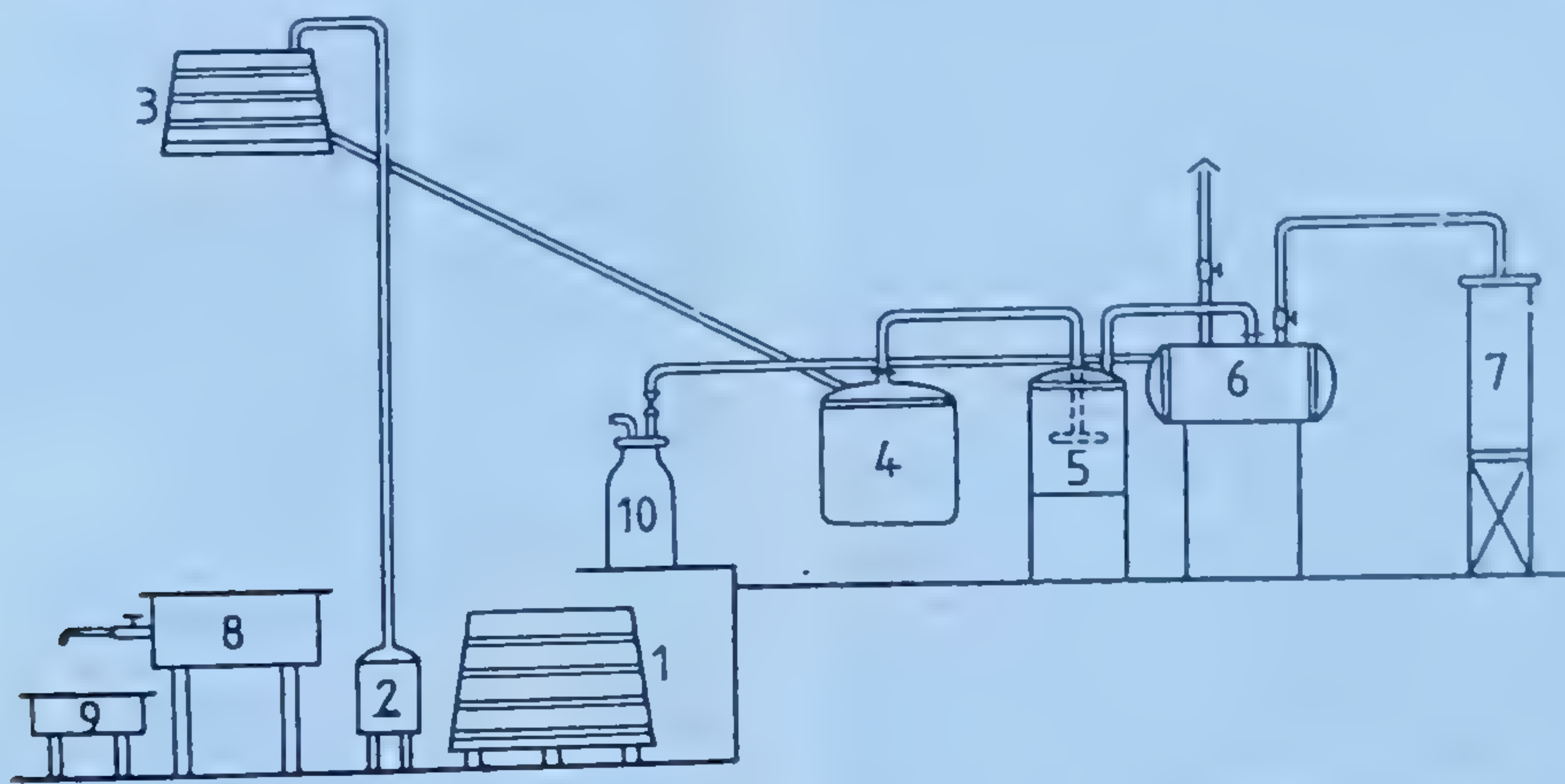


Fig. 10. Schema unei instalații pentru separarea apelor pirolignoase, după un procedeu de distilare discontinuu:

1—vas pentru ape pirolignoase; 2, 10 — monteius pentru ape pirolignoase, respectiv lapte de var; 3—vas de alimentare; 4, 5, 6—cazane; 7—răcitor; 8, 9—rezervor, respectiv fierbător de acetat de calciu.

cca 20% apă. El este preluat mai departe în vederea obținerii acidului acetic. Gudroanele obținute ca reziduu în primul cazan de distilare pot fi supuse unei noi distilări în vederea recuperării resturilor de acid acetic și metanol, sau se folosesc ca atare. Acest procedeu prezintă ca avantaj față de procedeul de distilare continuă o aparatură mai simplă și mai ieftină, dar randamentul în acid acetic și metanol este scăzut. Procedeul de distilare continuă prezentat în fig. 11 folosește la

se evacuează în mod continuu la partea inferioară a coloanei, la canal. Metanolul brut, cu o concentrație de 70—80%, se separă la vârful coloanei, de unde este trimis la canalul de distilare pentru a fi supus distilării fracționate. Frajeciia de metanol obținută în cazanul de distilare, cu o concentrație de 96—98%, se numește metanol miez. Ultimile fracții rezultate la această operație, la cea 95...97°C, fiind bogate în furfural, se colectează separat pentru prelucrarea în vederea

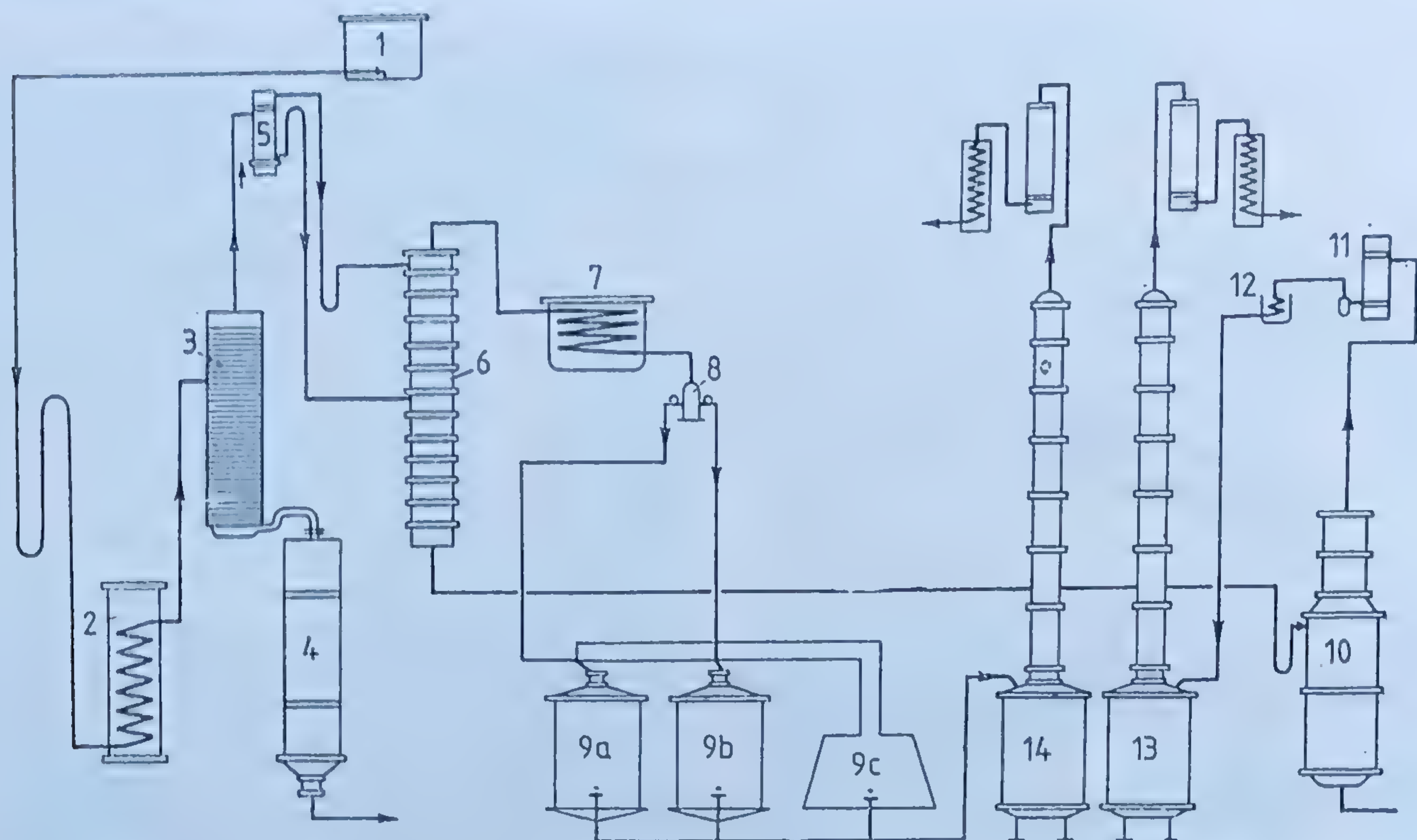


Fig. 11. Schema unei instalații pentru separarea apelor pirolignoase după un procedeu de distilare continuu: 1—rezervor de alimentare; 2—preîncălzitor; 3, 6—coloane de separare; 4—fierbător; 5, 11—deflegmatoare; 7, 12—răcitoare; 8—vas florentin; 9—rezervoare; 10—coloană de concentrare; 13—coloană de metanol mlez; 14—coloană de metanol frunzi.

separării furfuroolului tehnic. În coloana de separare mai există și o fracție săracă în alcool, un amestec care fierbe sub temperatura de 90°C , format din apă, acetonă, acetat de metil, aldehydă acetică, uleiuri de metil, metanol. El este eliminat la partea superioară a coloanei, trece printr-un răcitor și apoi este captat în rezervoare unde este spălat cu apă pentru diluare și separarea uleiurilor de metil. Soluția apoasă este distilată fracționat într-o coloană cu deflegmatoare, obținându-se mai multe fracții. Fracția obținută până la temperatura de 58°C conține aldehyde, esteri și acetonă. La temperaturi cuprinse între 58 și 68°C distilă o fracție bogată în metanol, numită metanol frunzi, iar la $68\ldots 100^{\circ}\text{C}$ distilă o fracție bogată în uleiuri. Printr-o nouă distilare fracționată, din metanol frunzi se obțin dizolvanți care conțin acetonă, acetat de metil și metanol.

Gudroanele. În procesul de d. u. a l. rezultă gudroane, din care o mică parte poate fi separată de apele pirolignoase prin decantare — gudroanele de decantare —, cea mai mare parte rezultând ca reziduuri la distilarea apelor—gudroane de blaz sau de cazan. Gudroanele au caracter acid, conținând fenoli și derivații lor, esteri și derivații lor, aldehyde și cetone, combinații ale furanului și piranului, hidrocarburi etc., în proporții variabile, funcție de procesul pirogenetic și de specia de lemn utilizată. Produsul principal al procesului de mangalizare fiind manganul, parametrii tehnologici sunt stabiliți pentru satisfacerea cerințelor de calitate a acestuia, gudronul trebuind valorificat așa cum rezultă. Gudroanele se prelucerează prin distilare obținându-se următoarele fracții:

- ape acide (până la 110°C), cu un conținut de cca 10% acid acetic și câteva procente de metanol;
- uleiuri ușoare ($110\ldots 160^{\circ}\text{C}$), bogate în alcani și izoalcani. Pot fi prelucrate pentru obținerea de solvenți sau carburanți de tipul benzinei;
- uleiuri grele ($160\ldots 250^{\circ}\text{C}$), fracție cunoscută și sub denumirea de ulei de creozot, cu un conținut de compuși fenolice și xilenoli, ce poate fi folosită la obținerea agenților

de flotație, desinfecanților (creolină) sau pentru izolarea unor componenți puri.

Reziduul reprezintă un gudron foarte greu, folosibil ca atare sau prelucrabil, în continuare, într-un produs autooxidant și o smoală. În etapa actuală, produsele rezultate din prelucrarea gudronului nu concurează tehnic și economic produsele similare de sinteză. Gudronul fiind un subprodus al distilării lemnului trebuie valorificat pe toate direcțiile, pentru obținerea de produse utile, aspectul de combustibil rămânând pe ultimul plan. Gudronul și subprodusele sale (smoale, uleiuri grele) pot fi utilizate ca lianți la brichetarea prafului de mangan, pentru industria cărbunilor activi sau în alte scopuri.

Gazele rezultate din procesul de mangalizare sînt gaze combustibile cu un conținut de cca $40\text{--}43\%$ CO_2 , $28\text{--}30\%$ CO , $20\text{--}25\%$ CH_4 , $3\text{--}4\%$ C_2H_4 și $2\text{--}3\%$ H . Puterea calorică este de $3000\text{--}3500$ kcal/ m^3N . Randamentul în gaze variază în funcție de temperatura de mangalizare și de procesul tehnologic.

Volumul de gaze rezultat este de $90\text{--}150$ m^3 N/t lemn uscat, funcție de esența de lemn și temperatura finală de pirogenare. Gazele sînt utilizate pentru încălzirea retortelor, precum și drept combustibil în alte scopuri. Fiind în cantități mici, nu se pune problema utilizării lor în afara întreprinderii producătoare.

DISTRIBUȚIA DURATELOR DE STAȚIONARE, concept care cuprinde informațiile legate de caracterizarea deplasării unei mase de substanță în interiorul unui utilaj, în care este supusă unor transformări fizice sau chimice. Indiferent de natura lor, pentru ca aceste transformări să aibă loc în proporția dorită, utilajele vor fi construite astfel ca să asigure staționarea substanței pe o durată finită, *durata de staționare*, dedusă teoretic sau experimental. Fenomene cum sînt: încălzirea, răcirea, concentrarea, evaporarea, rectificarea, uscarea, mărunțirea, reacțiile chimice, dacă nu decurg

În timpul specificat, conduce la scăderea performanțelor utilajelor, la consumuri specifice mărite, la reacții secundare de degradare, la scăderea randamentelor, selectivităților, la necesitatea unor operații suplimentare, influențează nefavorabil economicitatea proceselor tehnologice. Stabilirea corectă a duratei de staționare este, așadar, necesară în întreaga tehnologie chimică, dar nu numai aici. Un sens identic duratei de staționare într-un utilaj poate fi atribuit timpului de reținere a apei în sol, a medicamentelor în tractul digestiv, a alcoolului în singe, duratei până la degradarea îngrășămintelor chimice în sol. Prin extensie, metoda d.d. de s., pe lângă fenomenele legate nemijlocit de circulația substanțelor într-un recipient, evaluează abaterile de la circulația ideală dorită și cum modifică aceste abateri, ca sens și amplitudine, performanțele utilajului, propune modele fizice și matematice pentru caracterizarea cantitativă a circulației reale (*modele de circulație*), pentru transpunerea la scară.

Durata medie de staționare reprezintă valoarea mediată a duratelor individuale de staționare pentru fiecare fracție din masa supusă prelucrării. După modelul propus de V.P. Danckwerts (1953), această masă este constituită din particule sau elemente care pot, sau nu, să-și păstreze integritatea pe durata petrecută în utilaj (v. și *Dinamica fluidelor*). Dacă procesul tehnologic este discontinuu (în șarje), durata medie de staționare este suficient de exact aproximată de durata șarjei, cu următoarele precizări:

- 1) duratele operațiilor de încărcare, pornire, oprire, descărcare să fie mult mai mici (câteva procente) decât durata șarjei; în acest fel transformările care au loc în timpul operațiilor citate sunt nesemnificative;
- 2) circulația în interiorul utilajului să permită o șansă egală de transformare tuturor fracțiilor de substanță (acces uniform la suprafețele de schimb termic, contactul corespunzător al constituenților unor faze diferite, prezența catalizatorilor în întreaga masă de reacție); aceasta se realizează, în mod obișnuit, printr-o amestecare energetică (v. *Amestecare*), printr-o omogenizare avansată a masei din recipient. În aceste condiții, durata de staționare a fiecărui element de fluid sau solid supus prelucrării este egală cu durata medie de staționare și, deci, cu durata șarjei. Deoarece marea majoritate a transformărilor din industria chimică decurg în regim staționar și acționează asupra unor faze fluide (gaze, lichide, topituri) sau asimilate lor (strat fluidizat, emulsii, suspensii etc.), dezvoltările cele mai importante ale metodei d.d. de s. privesc circulația continuă a fluidelor. Cazurile ideale, limită, de circulație sunt caracterizate de modelele fizice ale deplasării ideale și amestecării perfecte.

— *Modelul circulației cu deplasare totală* (curgerea „piston”, modelul D) presupune că recipientul este operat staționar și că toate elementele de fluid parcurg utilajul în același timp, egal cu durata medie de staționare. Vârsta (timpul trecut de la intrarea unui element de fluid) și speranța de viață (timpul rămas unui element de fluid până la ieșire) sunt riguros aceleași pentru toate elementele intrate la un moment dat. Situația este cel mai bine ilustrată de transportoarele cu bandă pentru solide. În cazul curgerii fluidelor prin conducte, modelul D presupune profil plan de viteze în secțiunea conductei. Nu există amestecare între cantități de substanță care au intrat în utilaj la timpi diferiți (fig. 1, a). Deși ipoteza profilului plan de viteze este drastică, există totuși o clasă largă de fenomene care sunt tratate și dimensionate pe baza modelului deplasării ideale (curgerea fluidelor, în regim turbulent dezvoltat, prin conducte, schimbătoare de căldură, straturi de umplutură din coloane de transfer de masă, țevi ale reactorilor catalitice cu strat fix etc.). Ipoteza deplasării totale, care presupune amestecarea axială nulă și amestecare radială infinită, conduce, în aceste cazuri, la relațiile cunoscute privind media logaritmică a diferențelor de temperatură sau concentrație, numărul unităților teoretice de transfer, înălțimea echivalentă a unei unități de transfer, etc.

Modelul cu amestecare perfectă (cu recirculație, modelul R) presupune că, dintr-o cantitate de fluid intrată la un moment

dat, ales ca referință pentru timp ($t = 0$), fiecare element are aceeași probabilitate de a rămâne în continuare sau de a părăsi recipientul. Este deci mai probabil ca un element de fluid să iasă de îndată ce a intrat, decât să rămână în vas un timp infinit lung. Durata de staționare individuale vor varia de la 0 la ∞ , urmînd o lege de descreștere exponențială. O fracție de substanță admisă la un moment dat în vas este, în ipotezele modelului R ideal, instantaneu dispersată în întreaga masă din recipient; căldura generată de o reacție chimică este, de asemenea, conform aceluiași model, instantaneu și uniform repartizată întregului conținut. Amestecarea perfectă nu este legată de operarea continuă, putînd caracteriza și operații discontinue (șarje) sau semicontinue. În aceste cazuri, modelul R presupune că un element de fluid este regăsit cu aceeași probabilitate, în orice punct al masei din vas. Recipientele cu agitare sînt approximate cel mai bine de modelul de circulație R (fig. 1, b). Sînt frecvente cazurile

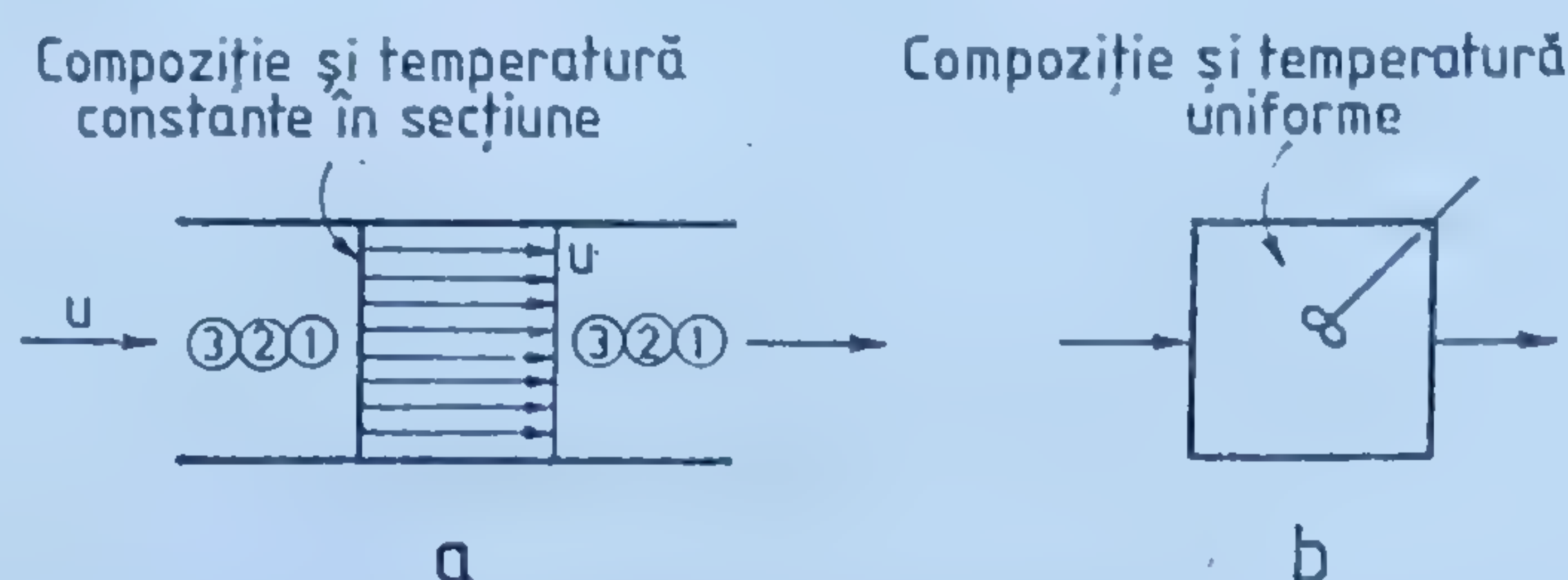
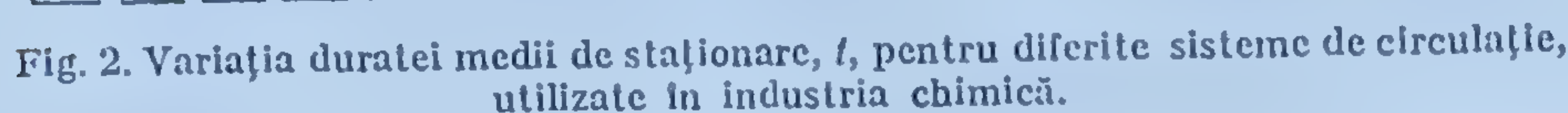


Fig. 1. Modele ideale de circulație: a — modelul cu deplasare totală (D); b — modelul cu amestecare perfectă (R); u — viteza de curgere a fluidului.

în care sînt utilizate reactoare D cu recirculare externă sau mai multe recipiente cu agitare (R) inserate (cascadă de reactoare R). În ipoteza circulației ideale, atât în interiorul reactorului cu recirculare externă, cît și pe conducta de recirculare se consideră curgere tip piston. În cazul cascadei de reactoare cu agitare, fiecare reactor din serie este caracterizat, în cazul ideal, de modelul R. Durata de staționare în aceste sisteme sînt mai dispersate, în jurul valorii medii, decât în cazul circulației D dar mai grupate, în jurul aceleiași valori, decât în cazul circulației R. În fig. 2 se prezintă variația duratei de staționare pentru diferite modele de circulație. Caracterul ideal al modelului deplasării totale constă din aproximarea profilului plan de viteze, neîntîlnit în nici un caz practic. Pe secțiunea de curgere, vitezele au o valoare maximă și descresc la valoarea zero, la peretele conductei, într-o zonă de dimensiuni mai mari sau mai mici, în raport cu diametrul conductei, după cum turbulența este sau nu complet dezvoltată. Pentru modelul amestecării perfecte, idealitatea rezultă din presupunerea că modificările dintr-un anumit punct al recipientului sînt instantaneu repartizate întregului conținut al acestuia. În realitate, amestecarea are loc cu viteză finită, iar uniformitatea valorilor temperaturii, concentrației și a altor parametri este numai cu aproximație atinsă.

Abaterile de la modelele ideale de circulație explică neconcordanțele observate între performanțele măsurate și calculate ale utilajelor. Cauzele acestor abateri cuprind, între altele:

- 1) Amestecarea incompletă a elementelor de fluid care au intrat la un moment dat în vas cu cele intrate anterior sau ulterior; aceasta conduce la o redistribuire a duratei de staționare, dar nu pînă la limita presupusă de modelul R, și constituie cauza majoră a circulației neideale fiind și cea mai dificil de remediat;
- 2) caracteristici constructive rezultate dintr-o proiectare necorespunzătoare a utilajelor (raportul între dimensiunile amestecătoarelor și ale vaselor, amplasarea greșită a racordurilor de alimentare și evacuare, a suprafețelor de schimb termic, absența unor dispozitive de distribuție uniformă a fazelor etc.);
- 3) proprietățile fizice ale sistemului (densitate, viscozitate, prezența mai multor faze);

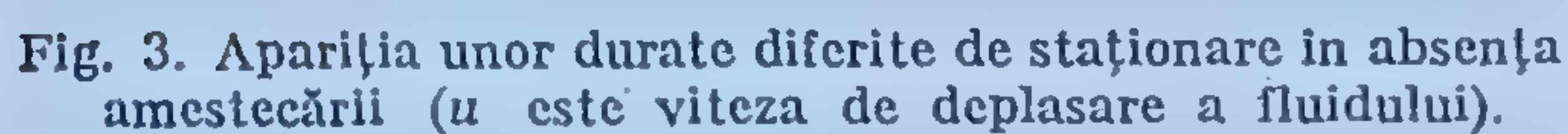


de fluid ce străbat cu viteză mult mai mare decât viteza medie a fluidului, traseul cel mai scurt între intrare și ieșire, fără a suferi vreo transformare); acestea apar în cazul amplasării greșite a racordurilor (fig. 4, *b*), al canalelor de curgere preferențiale (fig. 4, *d*, *e*, *f*), al distribuției necorespunzătoare a fazelor;

— amestecare radială redusă și amestecare axială importantă. Prin asemenea fenomene, reactorul real se îndepărtează de la modelul *D*. Ele apar în zonele de vecinătate ale racordurilor, sub forma unor turbulențe induse de variația secțiunii de curgere (fig. 4, *g*) sau datorită curgerilor laminare (fig. 4, *h*).

În cazul unor transformări fizice (schimb termic, transfer de masă), aceste neidealități sînt corectate reproiectînd aparatele, supradimensionîndu-le (în limite rezonabile) sau modificînd unii parametri de exploatare. Modelele matematice sînt corectate și ele cu coeficienți deduși experimental. Neidealitățile prezente în reactoarele chimice au însă repercusiuni mult mai grave, deoarece nerealizarea conversiilor, randamentelor, selectivităților nu mai poate fi recuperată prin modificarea parametrilor de reacție sau ai fazelor de separare consecutive reacției. O supradimensionare a trenului de separări, care să preia fluctuațiile performanțelor reactorului, nu se justifică decît între limite foarte strînse, deoarece ponderea utilajelor și operațiilor de separare în valoarea investiției este, adeseori, cea mai însemnată. Din aceste motive, teoriile legate de d.d. de s. se concentrează asupra caracterizării circulației în reactoarele chimice. Rezultatele sînt aceleași, însă, și pentru recipiente cu alte destinații. Se consideră că elementele de fluid formează o populație ai cărei indivizi sînt caracterizați fiecare de o durată de staționare proprie. Pentru operarea cu aceste valori teoria d.d. de s. apelează la mărimi statistice uzuale și la funcții matematice generalizate (distribuții). Distribuțiile sînt o extensie a noțiunii de funcție din analiza matematică clasică și au apărut din cauza dificultăților întîlnite în rezolvarea unor probleme în care, pe lângă funcții ce descriu mărimi continuu repartizate (masa, concentrația, temperatura, momentul), trebuiau redată matematic mărimi concentrate (masa punctiformă, impuls concentrat, surse termice punctiforme). Funcția „treaptă unitate” („salt unitar”):

$$H(x) = \begin{cases} 0, & \text{pentru } x < 0 \\ 1, & \text{pentru } x \geq 0 \end{cases}$$



În momente diferite. Duratele lor de staționare între poziția inițială și reperul AA' vor diferi, așadar, deși curgerea este laminară și amestecarea exclusă. Dacă tava își recapătă poziția orizontală inițială, banda colorată revine la poziția de start. Ca și în cazul curgerii laminare în conducte, în acest caz, redistribuirea duratelor de staționare nu este cauzată de amestecare, deci cunoașterea amplorii acestui fenomen nu este suficientă pentru deducerea d.d. de s.

5) gradienti de temperatură ce provoacă variații importante ale proprietăților fizice ale sistemului;

6) reacții chimice care au același rezultat.
Circulația neideală se manifestă prin :

— prezența *stagnanțelor*, adică a unor discrepanțe marcate între vitezele de deplasare și duratele de staționare ale diferitelor porțiuni de fluid. Este cazul zonelor stagnante (spații moarte), în care anumite cantități de fluid rămân în vas un timp mult mai mare, comparativ cu durata medie de staționare (fig. 4, a, b, c) sau al „seurteciurentelor” (elemente

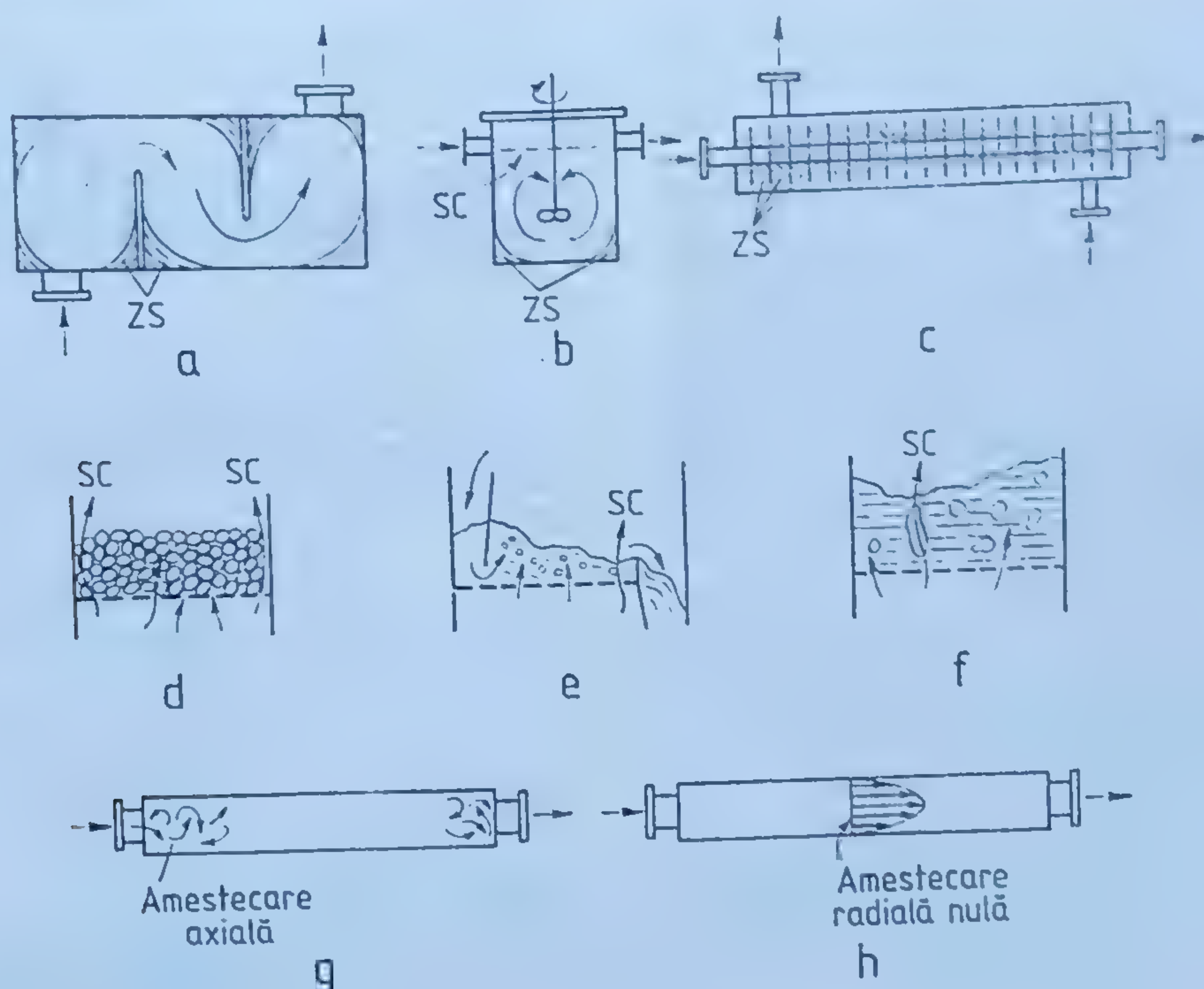


Fig. 4. Abateri de la circulația ideală în recipientele reale: ZS — zonele stagnante; SC — scurtcircuitate.

a fost introdusă pentru prima dată de O. Heaviside (1898), permițând rezolvarea comodă, prin calcul operațional, a unui mare număr de probleme implicând ecuații diferențiale. Prima distribuție (funcție generalizată), utilizată sistematic, a fost însă funcția impuls:

$$\delta(x) = \begin{cases} 0, & \text{pentru } x \neq 0 \\ \infty, & \text{pentru } x = 0 \end{cases}$$

introdusă de P.A.M. Dirac, în 1926. Relația dintre cele două funcții este:

$$\delta(x) = \frac{dH(x)}{dx}$$

D.d.de s. a elementelor de fluid (deci distribuția virstelor acestora la ieșirea dintr-un reactor) este studiată cu ajutorul următoarelor funcții:

1) Funcția de densitate a distribuției, $E(t)$, definită astfel încât produsul $E(t)dt$ reprezintă fracția elementelor de fluid care au stat în reactor o durată mai mică decât t . Proprietățile sale imediate sînt:

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1$$

(relația de normare a funcției);

2) Funcția de repartiție a duratelor de staționare, $F(t)$, a cărei valoare reprezintă fracția elementelor de fluid care au stat în reactor o durată mai mică decât t . Proprietățile sale imediate sînt:

$$F(0) = 0 \text{ și } \lim_{t \rightarrow \infty} F(t) = 1$$

căci nici o particulă de fluid nu stă un timp nul în vas și toate particulele au cel mult virsta infinită;

3) Funcția de intensitate, $\lambda(t)$, introdusă de Naor și Shinnar (1963) este astfel definită încît $\lambda(t)dt$ reprezintă probabilitatea ca un element de fluid rezident în reactor un timp t să părăsească recipientul în intervalul $(t, t + dt)$;

4) Funcția de distribuție a virstelor în interiorul reactorului, $I(t)$, definită astfel încît $I(t)dt$ este fracția de elemente de fluid pentru care timpul scurs de la intrarea lor în vas este cuprins între t și $t + dt$.

Accesul la funcțiile de distribuție ale unui anumit recipient se face experimental cu tehnici semnal-răspuns. Sînt propuse apoi modele care să explice și să prevadă forma funcțiilor d.d.de s. Experimentarea se face folosind trăsori. Aceștia sînt substanțe care modifică o proprietate a fluidului din sistemul studiat (concentrația unui colorant, conductivitatea soluției, radioactivitatea) care poate fi ușor analizată (înregistrată) la ieșirea din vas. Substanța trasoare nu trebuie să modifice curgerea (alterînd viscozitatea, densitatea, debitul de fluid), sau să se consume în timpul experimentării, de exemplu prin reacții chimice, evaporare, precipitare. La ieșirea din vas, metoda de analiză trebuie să evidențieze concentrația medie a trasorului în efluent. În principiu, pot fi folosite orice funcții-semnal, dar alegerea uneia sau alteia este un compromis între posibilitatea de a obține cu exactitate forma semnalului la intrarea în recipient și efortul de calcul de prelucrare a măsurătorilor răspunsului. Cele mai răspîndite semnale de perturbație sînt funcția treaptă unitate (realizată prin comutarea rapidă a unui ventil care să permită curgerea prin reactor a unui debit de traser, identic cu debitul fluidului alimentat în vas, pentru a nu modifica hidrodinamica procesului) și semnalul impuls (Dirac), realizat prin introducerea într-un timp foarte scurt — practic nul — în afluentul recipientului, a unei cantități cunoscute de traser. Răspunsul sistemului la perturbația impuls este curba $C(t)$, corelată direct cu distribuția $E(t)$. Răspunsul la perturbația treaptă este chiar funcția $F(t)$. Utilizarea unor semnale periodice, la intrarea în reactor și măsurarea modificărilor de fază și amplitudine induse de circulația din vas presupun aparatură, timp de experimentare și tratare matematică complicată pentru prelucrarea datelor (analiză Fourier). Cunoașterea experimentală a circulației

fluidelor printr-un recipient nu este legată, așa cum s-a arătat, de destinația vasului, și nici de vasul în sine. Obținerea funcțiilor de distribuție ale unui reactor se poate face în absența reacției, și chiar în alt recipient (un model la scară, de exemplu), cu condiția respectării criteriilor de similitudine geometrică și hidrodinamică (numerele lui Reynolds, Froude, Euler; v. *Criterii de similitudine, Dinamica fluidelor*). Dacă însă în vas au loc procese de transfer termic, de masă, reacții chimice care influențează hotărâtor curgerea, deducerea funcțiilor d.d. de s. se face pe vasul în exploatare.

În multe aplicații, circulația este caracterizată de anumite valori tipice, fără să fie necesară cunoașterea exactă, explicită a expresiilor funcțiilor de distribuție. Astfel, distribuțiile pot fi apreciate și comparate folosind momentele lor de ordinul n , calculate în raport cu originea, definite ca :

$$\mu_n = \frac{\int_0^{\infty} x^n f(x) dx}{\int_0^{\infty} f(x) dx},$$

dacă se dispune de o înregistrare continuă a funcției de distribuție $f(x)$, sau ca :

$$\mu_n \approx \frac{\sum_{i=1}^m x_i^n f(x_i) \Delta x_i}{\sum_{i=1}^m f(x_i) \Delta x_i}$$

dacă se dispune de măsurători discrete (cazul obișnuit). *Momentul de ordinul 1* reprezintă speranța matematică sau media distribuției. Pentru funcția $E(t)$, momentul de ordinul unu este chiar valoarea duratei medii de staționare :

$$\mu_1 = \bar{t} = \int_0^{\infty} t E(t) dt.$$

Pentru un reactor operat în regim staționar, $\bar{t}$ este raportul dintre masa de substanță din recipient și debitul masic ali-

mentat :

$$\bar{t} = \frac{M_R}{G_m}$$

Dacă în sistem nu au loc variații de densitate, durata medie de staționare este raportul dintre volumul ocupat de masa din vas (V_R) și debitul volumetric alimentat (D_v) :

$$\bar{t} = \frac{V_R}{D_v}$$

Alte mărimi uzuale utilizate în caracterizarea distribuțiilor sînt momentele de ordinul n , calculate în raport cu media. Expresia lor este, pentru o înregistrare continuă a distribuției $f(x)$:

$$M_n = \frac{\int_0^{\infty} (x - \bar{x})^n f(x) dx}{\int_0^{\infty} f(x) dx}$$

iar pentru o înregistrare discretă :

$$M_n \approx \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^n f(x_i) \Delta x_i}{\sum_{i=1}^n f(x_i) \Delta x_i}$$

unde cu $\bar{x}$ s-a notat media distribuției.

— *Momentul de ordinul 2*, în raport cu media, al distribuției $E(t)$, numit și dispersia distribuției, dă o imagine (prin intermediul abaterii medii standard) a împrăștierii datelor experimentale în jurul valorii medii.

— *Momentul de ordinul 3* caracterizează asimetria distribuției.

— *Momentul de ordinul 4* caracterizează viteza pantelor curbei de distribuție.

Deși conțin informații utile despre d.d. de s. în reactor, momentele de ordin superior lui doi sînt dificil de evaluat cu exactitate, mai ales cînd se dispune de înregistrări discrete ale

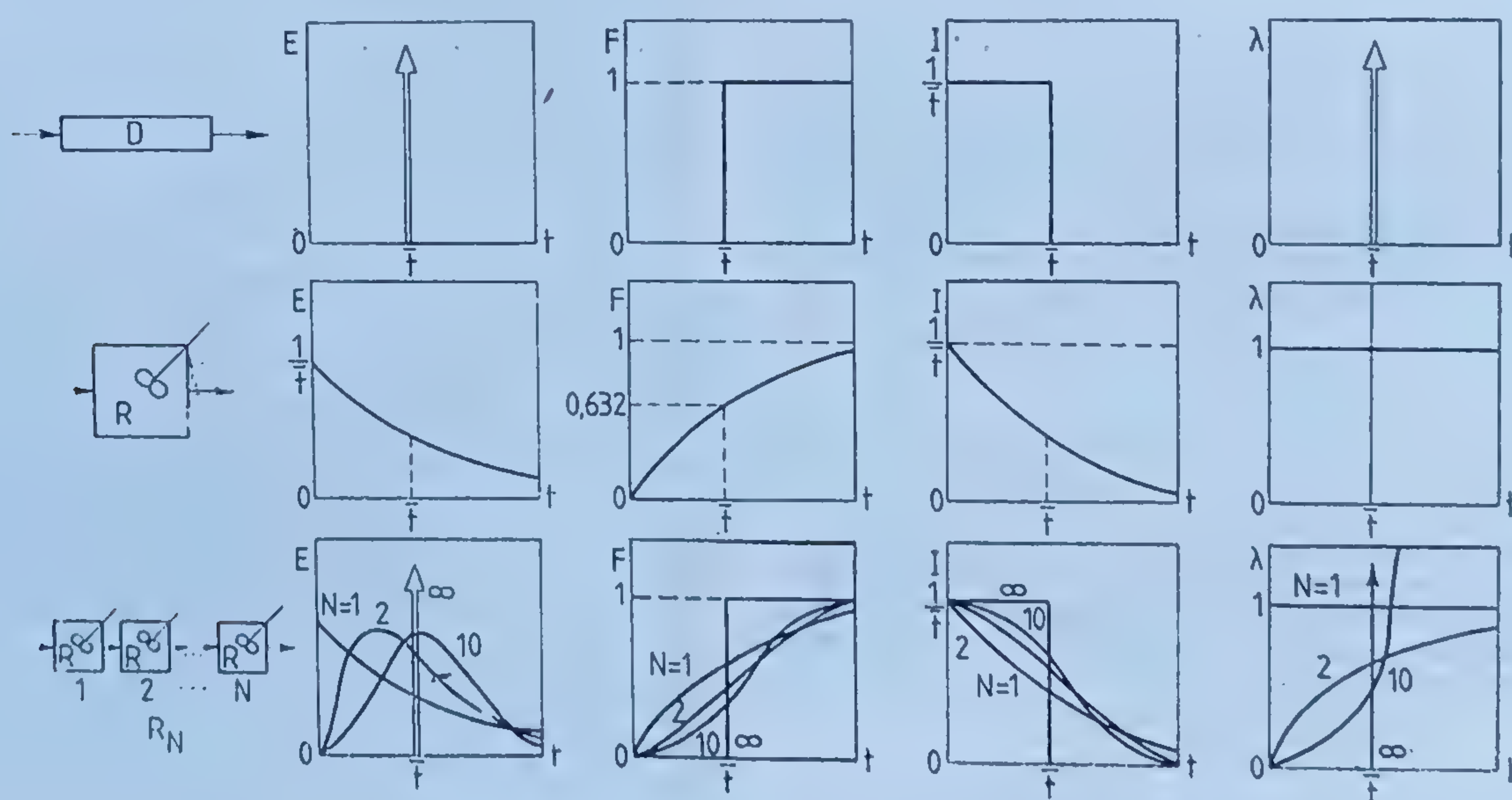


Fig. 5. Curbele DDS pentru reactoarele cu circulație ideală.

funcțiilor de distribuție. Pentru diferite recipiente în care fluidul circula ideal (D sau R), forma funcțiilor de distribuție $E(t)$, $F(t)$, $I(t)$, $\lambda(t)$ este redată în fig. 5. Se observă că, un reactor D nu modifică forma semnalului ci îl translatează cu valoarea duratei medii de staționare, riguros egală pentru toate elementele de fluid ce traversează recipientul. Pentru un reactor ideal R , semnalul este puternic dispersat și prezintă o ramură asimptotică. Din forma curbelor pentru o serie de reactoare R se deduce că un reactor ideal D este echivalent cu o serie infinită de reactoare cu amestecare perfectă. Se demonstrează că dispersia distribuției E este chiar inversul numărului de recipiente R conexe în cascadă:

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{N}$$

Tabelul 1 prezintă expresiile funcțiilor de distribuție pentru aceleași sisteme de circulație, în funcție de timpul adimensional θ , definit ca:

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}}$$

Modelele de circulație pentru reactorul real pot fi grupate în *modele de dispersie*, care descriu sistemele în care neidealitățile se petrec la o scară redusă (abateri mici față de idealitate) și *modele pentru neidealități la scară mare*. Aceste neidealități sînt datorate unor perturbații existente în număr mare, dar de amplitudine mică, în întreaga masă din recipient (procese similare difuziei moleculare; de altfel, aceste modele sînt structurate asemănător modelelor difuzionale) sau alterări importante ale hidrodinamicii, datorate stagnanțelor și amestecării necorespunzătoare.

Modelele de dispersie țin seama de abaterile de la profilul plan de viteze (ipotезă necesară modelului D ideal), abateri datorate regimului de curgere, difuziunii moleculare, turbulențelor, scindării curenților de fluid la contactul cu elementele unui strat granular etc. Amestecarea indusă de asemenea cauze, pe direcție axială (identică direcției principale de curgere), este descrisă de un coeficient de *dispersie axială*, D_L . Acest coeficient este singurul parametru suplimentar al modelului, față de modelul D , ideal, izoterm. Dacă se folosește un semnal treaptă și se completează modelul cu condițiile de „vas deschis” (recipientul prezintă la intrare și ieșire aceleași caracteristici de dispersie axială ca și în interiorul său), se obține

Tabelul 1

Expresiile funcțiilor de distribuție pentru modelele ideale de circulație

Funcția Modelul	$E(\theta)$	$F(\theta)$	$\lambda(\theta)$
D	$\begin{cases} 0, & \text{pentru } \theta \neq 1 \\ \infty, & \text{pentru } \theta = 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0, & \text{pentru } \theta < 1 \\ 1, & \text{pentru } \theta \geq 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0, & \text{pentru } \theta \neq 1 \\ \infty, & \text{pentru } \theta = 1 \end{cases}$
R	$\exp(-\theta)$	$1 - \exp(-\theta)$	1
Serie R_N	$\frac{N^N \theta^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N\theta)$	$1 - \exp(-N\theta) \sum_{k=0}^{N-1} \frac{(N\theta)^k}{k!}$	$\frac{E(\theta)}{1 - F(\theta)}$

Utilizarea acestei variabile este indicată, îndeosebi, în cazul comparării distribuțiilor și al transpunerii la scară a aparatelor. Din relațiile prezentate în tabelul 2 rezultă că funcțiile de distribuție se pot deduce unele din altele.

Tabelul 2

Relații de calcul și deducere a funcțiilor distribuției duratei de staționare

$F(t) = \int_0^t E(t) dt$
$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = -\frac{dI(t)}{dt}$
$\lambda(t) = \frac{E(t)}{1 - F(t)} = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{d}{dt} \ln(I(t))$
$I(t) = \frac{1}{t} (1 - F(t)) = \frac{1}{t} \left(1 - \int_0^t E(t) dt \right)$
$E(0) = \bar{t}E(t); F(0) = \bar{t}F(t); I(0) = \bar{t}I(t); \lambda(0) = \bar{t}\lambda(t)$

pentru distribuția F teoretică relația:

$$F(\theta) = 0,5 \left[1 - \operatorname{erf} \left(0,5 \sqrt{\frac{u_L}{D_L}} \frac{1 - \theta}{\sqrt{\theta}} \right) \right]$$

unde erf este simbolul „funcției eroare”:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz$$

Condițiile de „vas închis” (dispersie axială limitată numai la volumul reactorului) conduc la expresii și mai complexe. Funcțiile E , I , λ se obțin folosind relațiile prezentate în tabelul 2. Utilitatea unor asemenea calcule constă în posibilitatea comparării distribuției reale (experimentale) cu funcția teoretică și în formarea unei imagini plauzibile despre

Tabelul 3

Expresii pentru dispersia duratei medii de staționare în cazul modelelor de dispersie

Vas închis	Vas deschis
$\sigma_0^2 = 2/\operatorname{Pe}_L - 2/\operatorname{Pe}_L^2 (1 - \exp(-\operatorname{Pe}_L))$ Pentru valori Pe_L foarte mari: $\sigma_0^2 = 2/\operatorname{Pe}_L$	$\sigma_0^2 = 2/\operatorname{Pe}_L + 8/(\operatorname{Pe}_L)^2$

fenomenul fizic real. În tabelul 3 sînt redată dispersiile funcției $E(\theta)$. S-a definit criteriul Péclet pentru dispersie ca:

$$Pe_L = \frac{uL}{D_L}$$

analog, deci, criteriul Péclet pentru difuzia moleculară. Curbele de distribuție prezentate în fig. 6 indică apropierea modelului

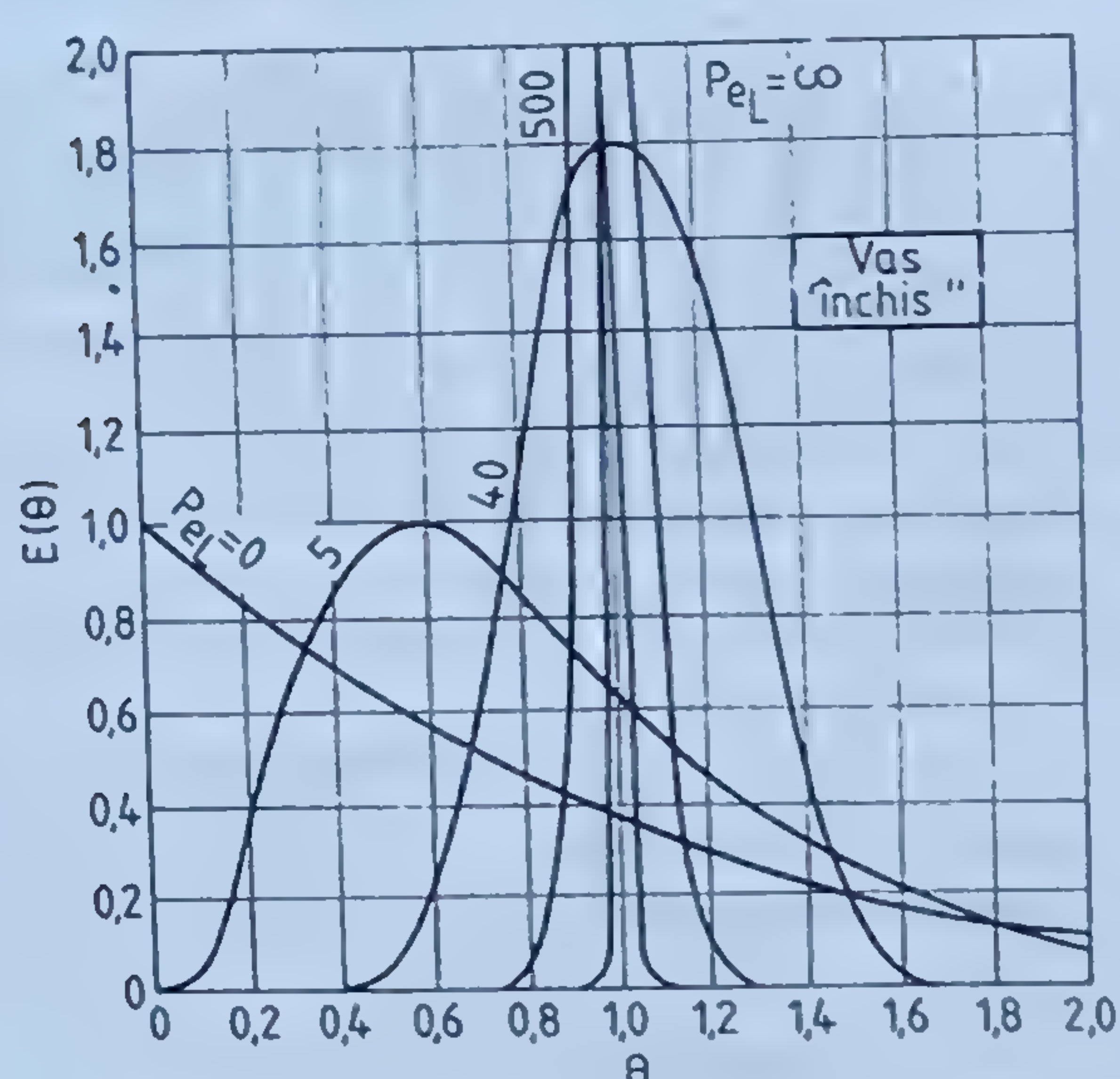


Fig. 6. Distribuția $E(\theta)$ pentru modelul cu dispersie axială.

de dispersie, de circulația D ideală (pentru valori Pe_L tinzînd spre infinit) sau de circulația R ideală (pentru valori Pe_L nule). Extinderea modelelor cu dispersie axială este însă pur formală căci ele presupun amestecare și neidealități locale și reduse. Modelul cu dispersie axială este frecvent utilizat în calculul de dimensionare a reactoarelor tubulare.

Modelul celular (serie R_N) are la bază observația anterioară că dispersia funcției E pentru o cascadă de N reactoare R poate fi corelată cu numărul reactoarelor din serie. Modelul are, de asemenea, un singur parametru suplimentar față de modelul ideal, numărul N al reactoarelor din serie. Un reactor cu dispersie axială poate fi considerat, pe baza analizei funcțiilor d.d. de s. ca echivalent cu o serie de reactoare R ideale:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{1}{N} = \frac{2}{Pe_L} - \frac{2}{Pe_L^2} [1 - \exp(-Pe_L)]$$

care dă aceeași dispersie a funcției E .

Dacă criteriul lui Péclet are valori mari (deci abateri reduse de la idealitate), exponențiala din ultima paranteză devine practic nulă și:

$$Pe/2 = N, \text{ pentru } N > 10.$$

Kramers și Alberda (1953) propun o corespondență îmbunătățită, chiar pentru $N > 5$, dacă, pentru compararea celor două modele se alege:

$$N - 1 = Pe_L/2$$

Modelul cu recirculare externă, RE, prezentat în fig. 7, se apropie și el de cele două limite ideale, R sau D , în funcție de valoarea parametrului său, α . Acesta reprezintă raportul dintre debitul recirculat și cel evacuat:

$$\alpha = \frac{D_{e1}}{D_e}$$

Valoarea zero a parametrului corespunde cazului circulației D , ideale, iar pe măsura creșterii lui α , distribuția se apropie de cea a modelului R , ideal. O variantă a modelelor combinate

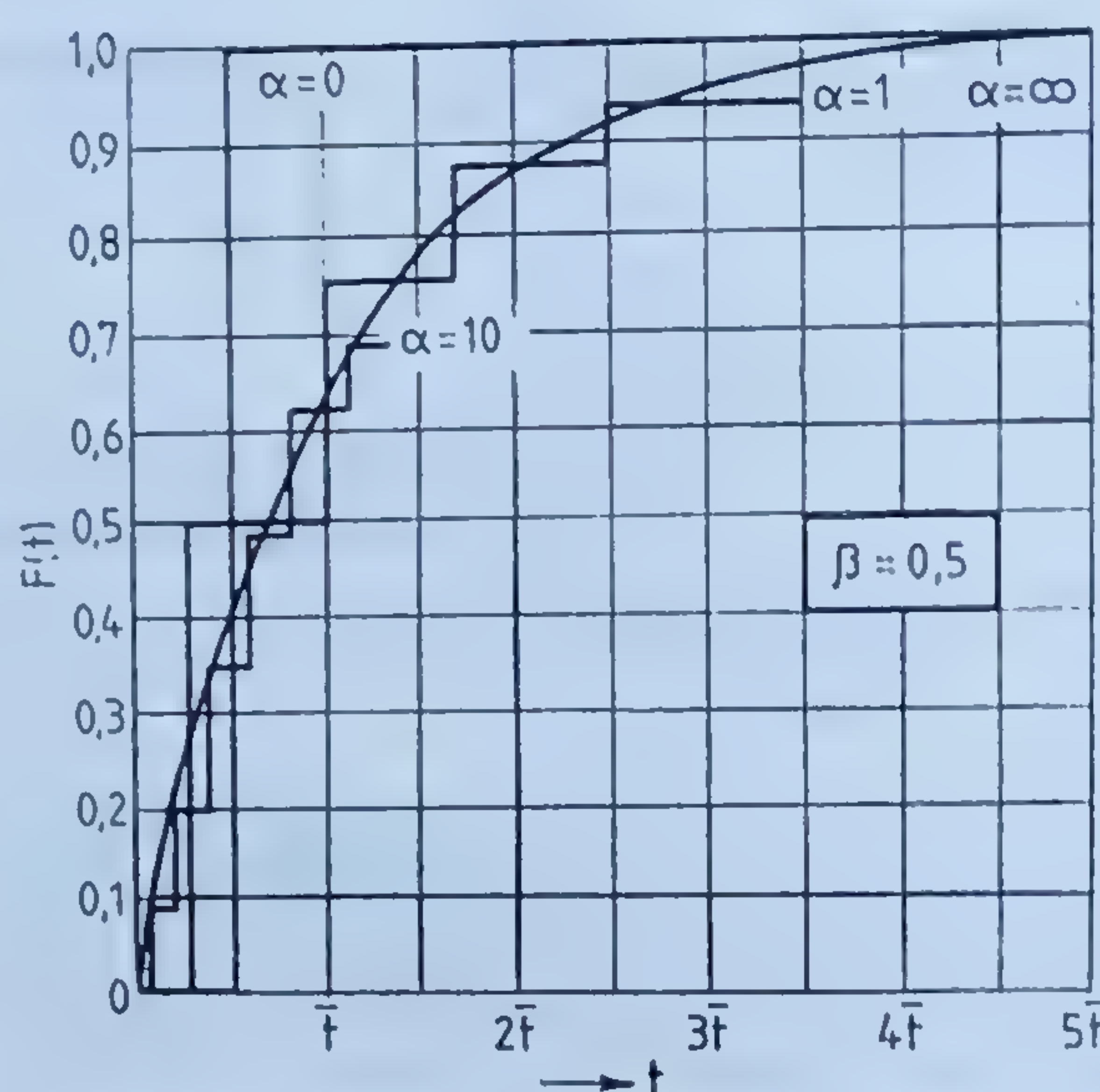
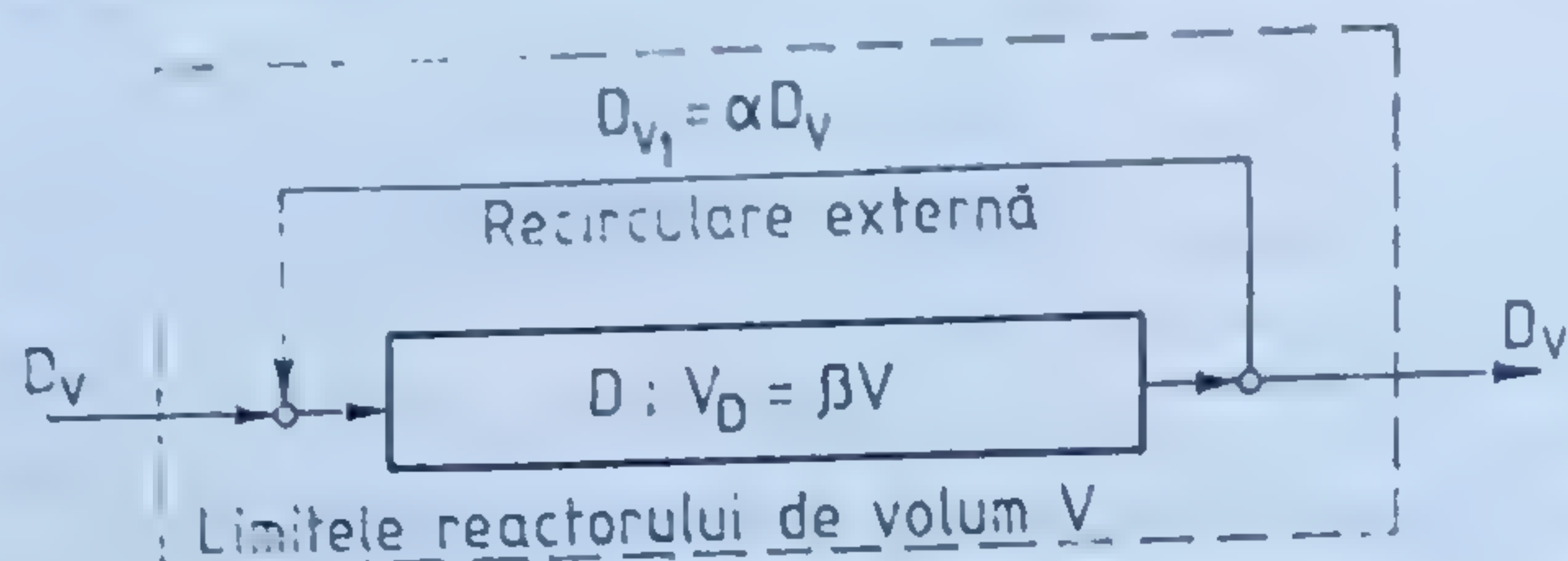


Fig. 7. Distribuția $F(t)$ pentru modelul cu recirculare externă.

este reprezentată în fig. 8, și constă dintr-o zonă D , conexată în serie cu o zonă R . Notînd cu V , volumul total al sistemului, parametrul modelului este fie fracția de volum a zonei D , V_D/V , fie fracția de volum a zonei R , V_R/V . Așa cum rezultă din fig. 8, forma funcțiilor de distribuție este identică, indiferent de succesiunea $R-D$ sau $D-R$. Modelul

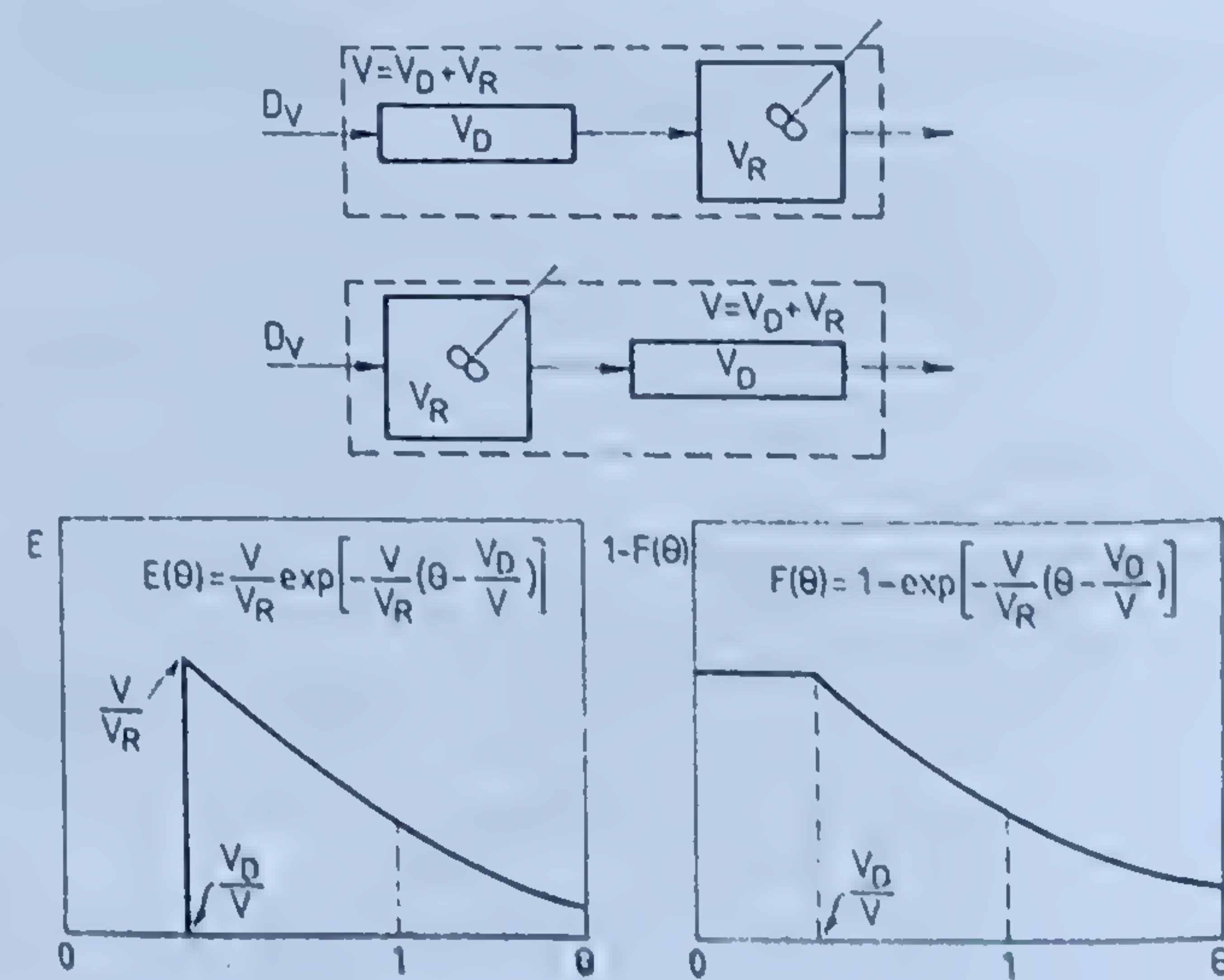


Fig. 8. Modele combinate $D-R$ și $R-D$.

este util pentru estimarea influenței „vrstei amestecării”, explicată în continuare. Modelul combinat cu doi parametri, propus de Cholette și Cloutier (1959), și-a dovedit utilitatea în dimensionarea reactoarelor cu amestecare reale (mai apropiate de circulația R , deci caracterizate de neidealități importante). Reactorul de volum V este presupus ca fiind alcătuit dintr-un volum util, caracterizat de o circulație R , ideală (V_R) și dintr-un spațiu mort (zonă stagnantă), lipsit de circulație și de comunicare cu volumul V_R . În acest spațiu, fluidul stă un timp infinit de lung. Fluidul circulă prin volumul util V_R cu debitul volumetric D_{VR} și ocolește această zonă cu fracția $D_V - D_{VR}$, printr-un scurtcircuit (presupus de volum nul și cu un timp de staționare nul). Din forma funcțiilor de distribuție (fig. 9) pot fi estimați parametrii

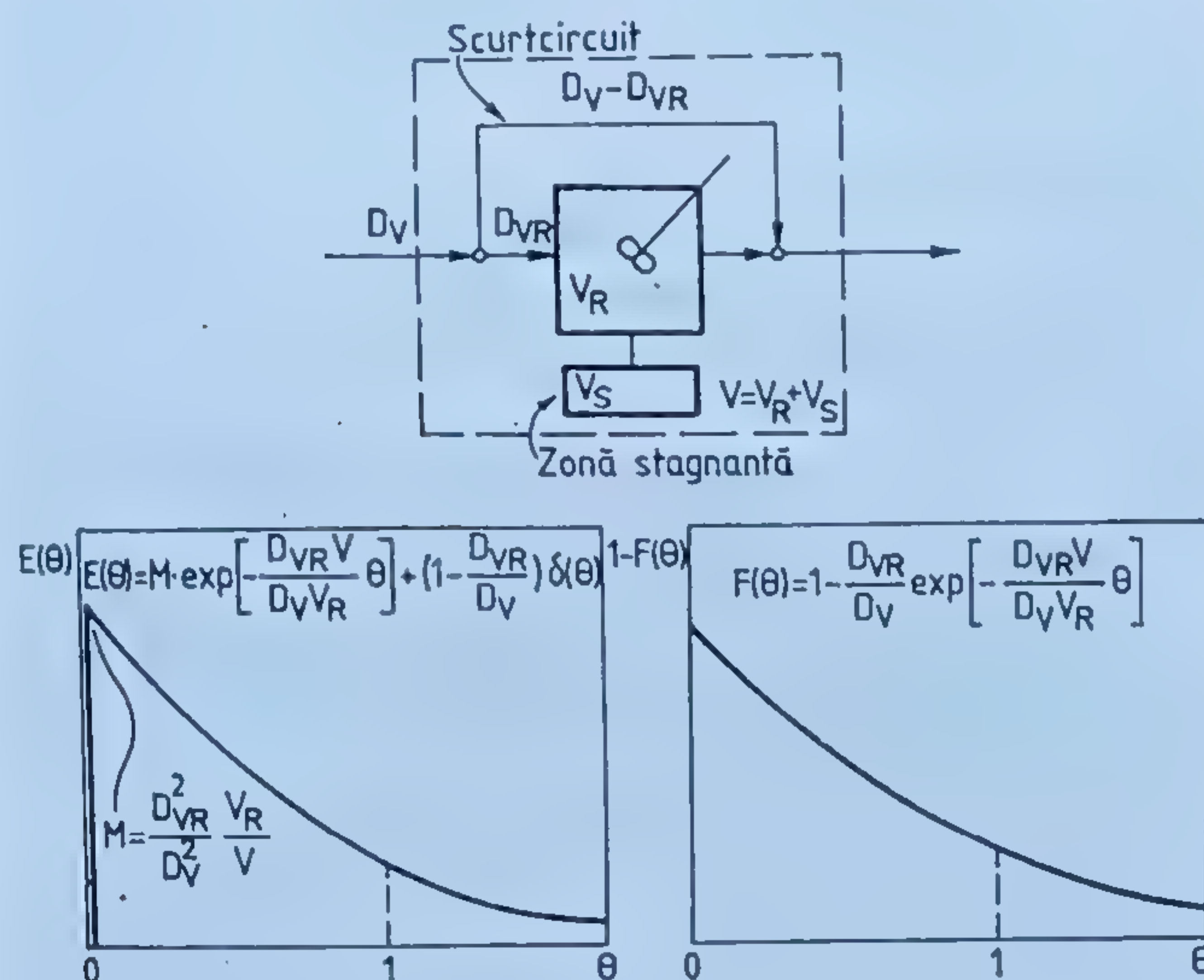


Fig. 9. Modelul Cholette-Cloutier.

modelului. Modelarea circulației în sistemele multifazice prezintă mari dificultăți căci fiecare fază poate fi caracterizată de propriile funcții de distribuție, de propriul model de circulație. În utilizarea tehnicilor semnal-răspuns se va ține seama că trasorii nu trebuie să migreze dintr-o fază în alta (v. Fluidizare). Pentru cazul operării neizoterme au fost puse la punct tehnici de apreciere calitativă și, într-o oarecare măsură, și cantitativă a circulației.

Determinarea parametrilor modelelor de circulație este etapa esențială în alegerea unei anumite d.d. de s. pentru un sistem real. Distribuția experimentală poate fi comparată prin simpla suprapunere peste curbele de distribuție deduse teoretic. Parametrii curbei teoretice care aproximează cel mai bine d. d. de s. reale, sînt folosiți în precizarea modelului matematic și apoi în simularea sau dimensionarea recipientului. Există, de asemenea, un mare număr de diagrame, nomograme și corelații pentru calculul parametrilor. În tabelul 4 sînt prezentate corelații pentru evaluarea coeficientului de dispersie axială. Modelele combinate dispun, de asemenea, de tehnici de estimare a parametrilor lor. Totuși, elaborarea unui model matematic dezvoltat pentru un recipient în care există zone stagnante sau scurtcircuite importante nu este utilă, căci un asemenea utilaj nu va fi folosit, practic. Scopul metodelor d.d. de s. este în acest caz evidențierea calitativă a existenței neidealităților. Experiența inginerescă va trebui să le localizeze și, printr-o re proiectare, să le înlăture într-o proporție cît mai mare. Modelele matematice devin utile începînd din acest moment. Nici decelarea calitativă a abaterilor de la idealitate ale circulației reale nu este lipsită de dificultăți. Zonele stagnante (spațiile moarte) reale nu sînt în totalitate lipsite de circulație, așa cum presupune modelul Cholette-Cloutier. Ele comunică, cel puțin la nivelul difuziei moleculare, cu restul recipientului. Pondera lor este cu atît mai importantă cu cît suprafețele de sub ramurile asimptotice ale distribuțiilor $E(t)$ sînt mai mari. Neglijînd aportul zonelor stagnante la calculul duratei medii de staționare, se poate defini o medie aparentă a distribuției, limitînd integrarea la $n = 2-3$. Zonele stagnante sînt deci acelea în care durata de staționare depășește de 2-3 ori durata medie adevărată

Tabelul 4

Corelații pentru calculul coeficienților de dispersie axială

Sistem	Ecuatii	Domeniu de aplicabilitate
Conducte cu secțiune liberă	$\frac{D_L}{ud} = \frac{Re \cdot Sc}{192}$	$Re < 2300; \frac{L}{d} \geq \frac{Re \cdot Sc}{28,8}$
	$\frac{D_L}{ud} = 1,785\sqrt{\lambda}$	$Re > 3200$
	$\frac{D_L}{ud} = 1,76 \cdot 10^3 \lambda^{3,6} \left(\frac{d}{2L}\right)^{-0,141}$	$2300 < Re < 3200$
Straturi granulare	$\frac{D_L}{ud_p} = \frac{0,3}{Re_p Sc} + \frac{0,5}{1 + 3,8(Re_p Sc)^{-1}}$	$0,008 < Re < 400$ $0,28 < Sc < 2,2$

Notații: d , diametrul conductei; u , viteza de curgere; Re , criteriul Reynolds; Sc , criteriul Schmidt; λ , coeficientul de frecare hidrodinamică; L , lungimea conductei; d_p , diametrul particulei de umplutură.

DISTRIBUȚIA DURATELOR DE STAȚIONARE

de staționare:

$$\bar{\theta}_a = \int_0^m \theta E(\theta) d\theta, \quad n = 2-3.$$

Volumul zonelor stagnante este, în acest caz, o fracție din volumul V al recipientului:

$$V_s \approx V(1 - \bar{\theta}_a)$$

Scurtcircuitele reale nu au durată nulă, ca în modelul cu doi parametri prezentat. Practic, se consideră că debitul prin zona de scurtcircuit include tot fluidul care staționează în reactor un timp de cca 10–20% din valoarea duratei medii de staționare. Alura caracteristică a curbelor de distribuție, în prezența stagnanțelor, este redată în fig. 10. Funcțiile de

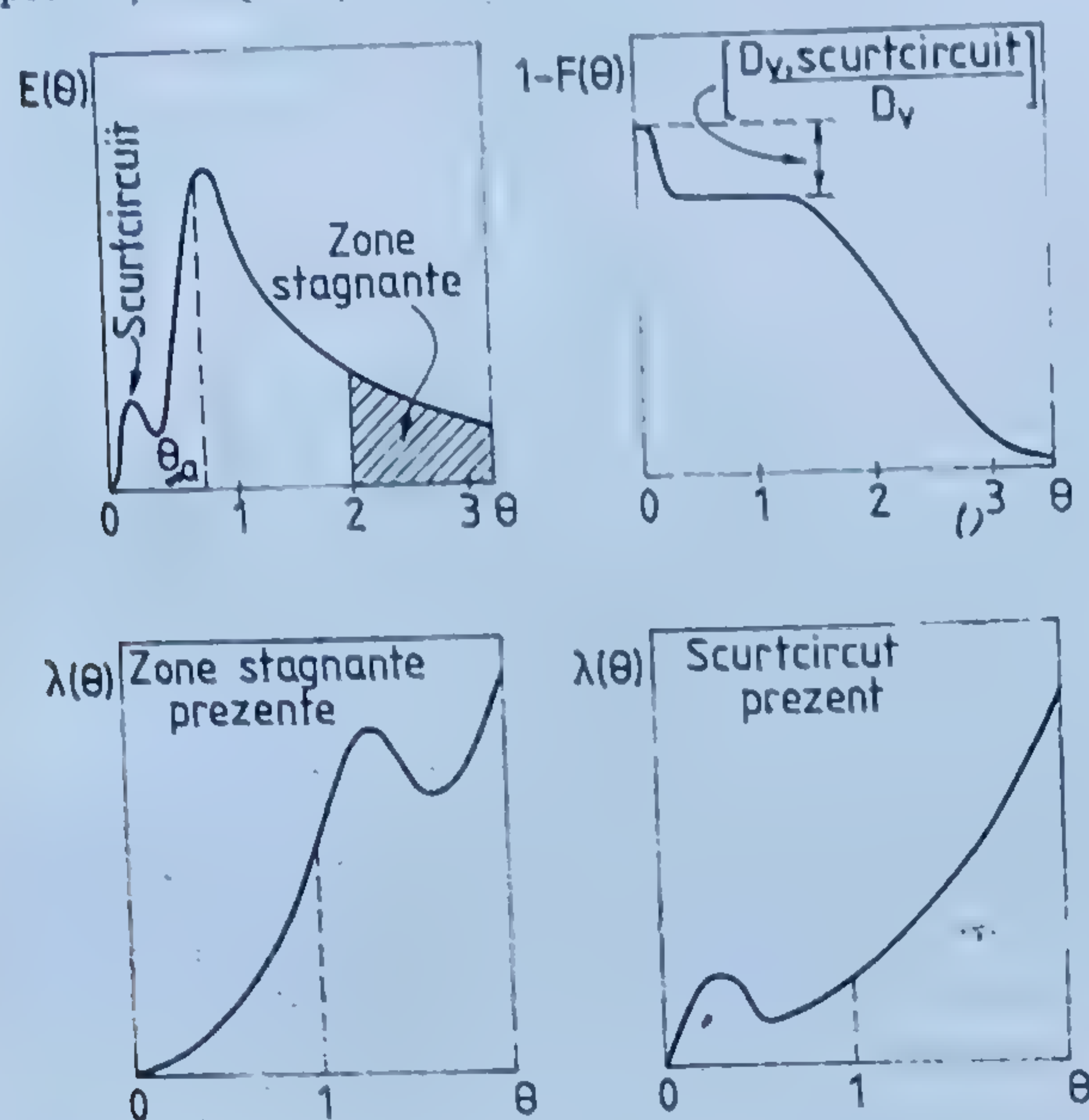


Fig. 10. Identificarea calitativă a neidealităților din forma funcțiilor de distribuție deduse experimental.

distribuție precizează fracția de fluid care a stat un anumit timp în recipient. Nu se poate determina, cu ajutorul lor, unde anume a stat fiecare element de fluid și cu ce alte elemente a venit în contact. Neidealitățile sînt, așadar, numai parțial revelate și nu pot fi localizate cu ajutorul curbelor d.d. de s. Informația conținută de aceste curbe, deși incompletă, este totuși accesibilă și utilă. Pentru explicarea abaterilor de la idealitate care nu pot fi puse în evidență din analiza d. d. de s., sînt definite noi concepte.

Macroamestecarea descrie starea de amestecare la nivelul întregului recipient. Ea poate varia între două limite ideale, deja analizate, D și R .

Microamestecarea caracterizează interacțiunile care au loc la scara constituenților elementelor de fluid (molecule) și se poate, de asemenea, situa între două stări extreme.

Microamestecarea maximă (macrofluid, stare de segregare nulă) are loc la nivel molecular. Elementele de fluid se distrug. Moleculele constituente pot reconstitui, cu molecule din zone ale fluidului de vîrste diferite, un nou element de fluid. **Microamestecarea nulă** (microfluid, stare de segregare totală), presupune că elementele de fluid își păstrează individualitatea pe întreaga durată petrecută în recipient. Ca și modelele de circulație D și R , nici microfluidul, nici macrofluidul nu descriu decît parțial, trunchiat, starea reală din reactor (segregat parțial). Au putut fi calculate, pe baza modelului Einstein al mișcării browniene, duratele de viață ale unor elemente de fluid, pînă la distrugerea lor datorită segregării parțiale. Astfel, o particulă de apă de 1μ se distruge în cca 0,001 s. O particulă de polimer viscos de 100μ își pierde însă identitatea numai după 3 h. Importanța cunoașterii stării de microamestecare rezultă din observația că duratele de staționare uzuale, în recipiente, variază de la cîteva secunde la cîteva ore, acoperind același interval de timp în care se distrug și reconstituie elementele de fluid.

Vîrsta amestecării încearcă să explice deosebirile observate în performanțele unui sistem de reactoare R și D , atunci cînd sînt conectate în succesiunea $D-R$ sau $R-D$. În acest caz, distribuția $E(t)$ este identică, în ambele variante (fig. 8). În seria $R-D$, amestecarea este „tîmpurie”, iar în seria $D-R$, amestecarea este „tîrzie”. Dacă sistemul este destinat operării unei reacții chimice cu cinetică nelinară, se constată diferențe în conversiile finale. Explicația fenomenului constă în aceea că, reacțiile chimice de ordinul 1 nu implică un contact intermolecular. Măsura avansării reacției chimice este direct și unic determinată de durata de staționare a reactantului

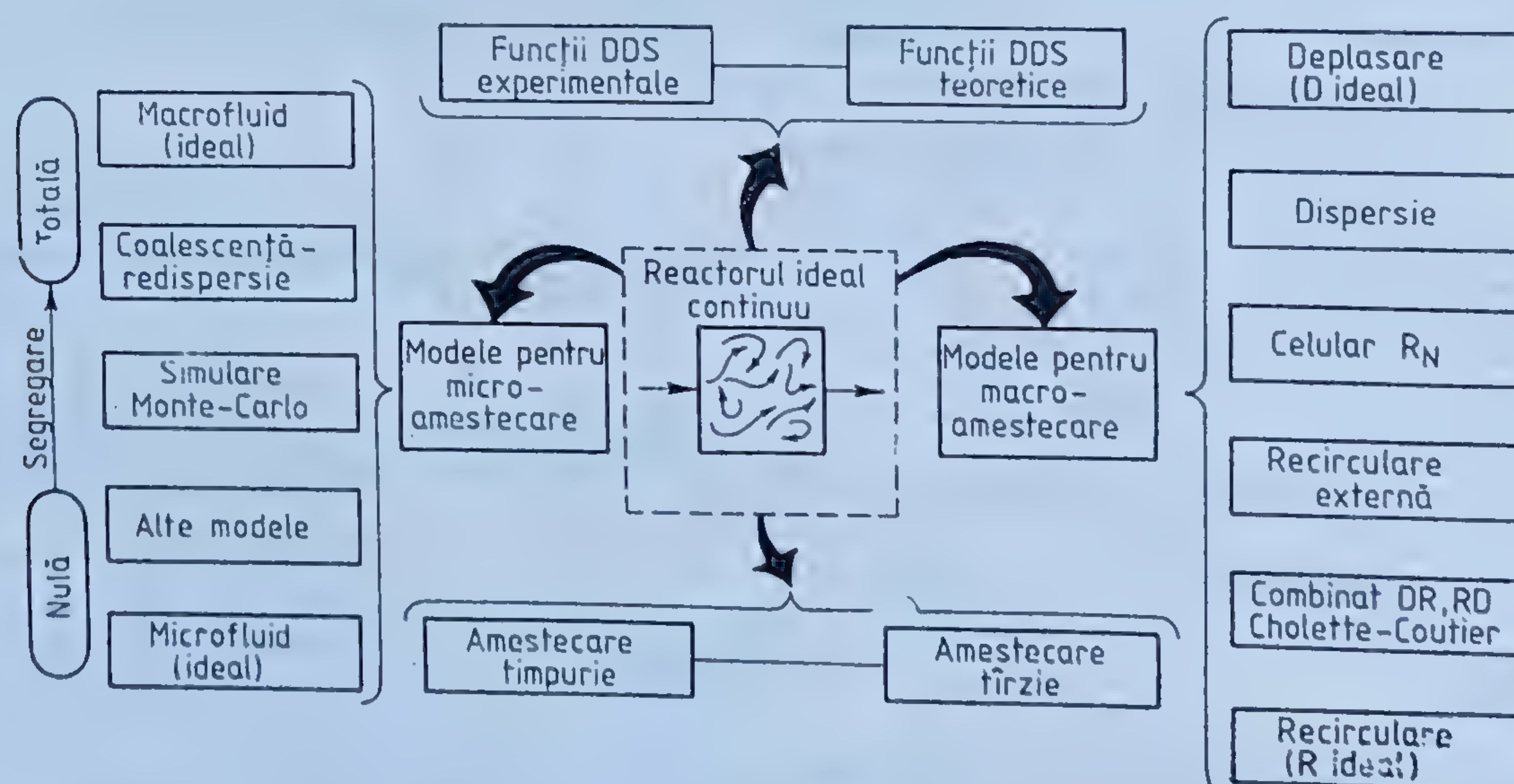


Fig. 11. Modelarea circulației din recipientul real.

lui în recipient. Momentul și amploarea amestecării, starea de segregare nu au efect asupra acestor reacții, operate izoterm. Reacția chimică de ordinul doi (în general cineticele neliniare) presupune ciocniri între molecule diferite: ea poate avansa numai dacă moleculele netransformate ale unei specii reactante acced la zone ale fluidului, în care există molecule netransformate ale altei specii reactante. Aceasta implică inherent o circulație a fluidului, alit la scară microscopică (segregare avansată), cît și la scară macroscopică (segregare redusă). Amestecarea „împurie” (secvența $R-D$) produce o diluare a reactanților, încă în prima fază a reacției. Viteza de reacție scade și conversia este mai redusă decît în cazul amestecării „înzii” (secvența $D-R$).

În fig. 11 se încearcă o sistematizare a căilor de studiu și evaluare ale comportării unui reactor real, izoterm. Performanța unui asemenea recipient, în ipoteza alimentării cu un singur fluid (reactor monofazic), poate fi descrisă de dependența:

Performanță = f (cinetica reacției, d.d. de s., starea de segregare, vîrsta amestecării)

Măsurătorile experimentale au arătat că majoritatea fluidelor implicate în procesele tehnologice din industria chimică se comportă apropiat de starea de microfluid. Pe de altă parte, există o oarecare corespondență între noțiunile de segregare și vîrstă a amestecării, ceea ce simplifică analiza. Starea reală (segregare parțială) poate fi reprezentată și prin compunerea unor situații extreme, în care amestecarea are vîrste diferite. Microfluidul ar putea fi privit ca un fluid care se amestecă foarte înapoi (odată intrat în recipient). Macrofluidul ar ilustra situația amestecării înzii (chiar la ieșire). Creșterea segregării îmbunătățește performanțele reactoarelor D și R , pentru ordine de reacție supraunitare. Pentru ordine de reacție subunitare, concluzia este contrară. În cazul reacțiilor autocatalitice, frecvențe în biochimie, sau al unor reacții multiple (polimerizări radicale, de exemplu) raportul volumelor reactoarelor R și D , la conversii mari, variază mult, după cum fluidul este segregat sau nu.

Se apreciază că influența d.d. de s. este, în general, mai importantă decît starea de segregare sau vîrsta amestecării. În cazul reacțiilor foarte rapide, pentru fluide cu proprietăți reologice speciale, pentru reacții în sisteme multifazice și, îndeosebi, pentru cazul operării neizoterme, nu se mai pot neglija efectele segregării și vîrstei amestecării. Se citează exemplul unui reactor proiectat, pe baza d.d. de s., să atîngă o conversie de 99%. Trenul de separări care succede reacției ar urma să reducă impuritățile de la 1% la 0,5%. Dacă însă, din cauza unor aspecte nerevelate de d.d. de s. (segregare, vîrsta amestecării), reactorul atinge o conversie de numai 95%, trenul de separări trebuie să reducă de 10 ori concentrația impurităților. O supradimensionare a utilajelor de separare pentru a prelua asemenea fluctuații ale performanțelor reactorului nu este justificată economic. Modelele propuse pentru reprezentarea reactorului real (circulația D , R segregarea, vîrsta amestecării) dau, în general, numai valori limită ale comportării sale. În fig. 11 sînt menționate și alte dezvoltări ale analizei teoretice (modele de coalescență-redispersie, simulări Monte-Carlo) dovedite utile în reproducerea circulației reale.

Bibl.: Mihail, R., *Modelarea reactoarelor chimice*, Ed. Tehnică, București, 1976; Mihail, R. Muntean, O., *Reactoare chimice*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983; Muntean, O., Wolnaroschy, A. și Bozga, G., *Aplicații la calculul reactoarelor chimice*, Ed. Tehnică, București, 1984.

DISTRIBUȚIE, mod de repartizare a elementelor unei mulțimi după valorile posibile sau existente ale unei mărimi caracteristice. În natură, curbele de d . au în general alura prezentată în fig. 1.

Tendința centrală a d . mărimii caracteristice poate fi exprimată în trei feluri, și anume prin linia care trece prin punctul de maxim de pe curba de d . (M), prin linia care împarte în

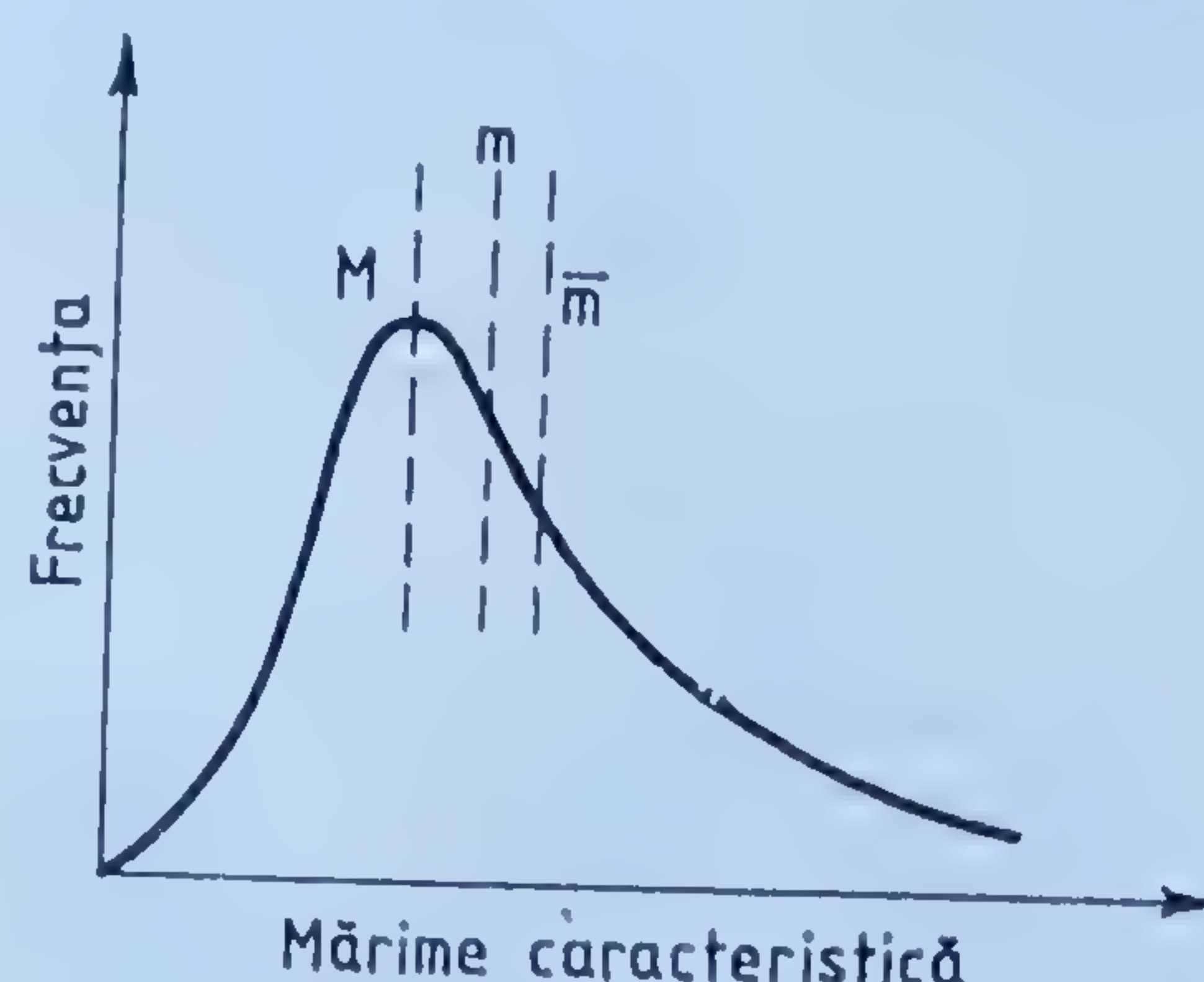


Fig. 1. Reprezentarea grafică a funcției de distribuție.

două părți egale suprafața de sub curba de d . (m) și prin valoarea medie $f_i m_i$ definită cu formula

$$\bar{m}_{LN} = \frac{\sum f_i m_i}{\sum f_i}$$

în care f_i este frecvența de apariție a mărimii, în cazul particulelor materiale, a diametrului (v. și *Diametru*).

Aceste considerente nu se referă la d . impuse, ca de exemplu d . actorilor într-un film ș.a. În chimie și ingineria chimică prezintă importanță cunoașterea funcțiilor de d . a dimensiunilor particulelor, a dimensiunilor porilor în materiale poroase (v. și *Por*), a centrilor activi pe suprafața catalizatorilor (v. și *Cataliză*), a vitezelor de curgere în conducte, a energiei electronilor, moleculelor ș.a. Funcțiile de d . se determină, în general, experimental deși în unele cazuri, cum este d . electronilor pe nivelele energetice permise poate fi descrisă de statistica Fermi-Dirac, conform căreia probabilitatea f_i ca electronul să se afle la nivelul de energie ϵ_i este determinată de formula

$$f_i = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT}}$$

Parametrul ϵ_F , denumit nivel Fermi, este egal cu energia nivelului superior completat la zero absolut (v. *Semiconductor*). Curbele de d . determinate de statistica Fermi-Dirac au alura diferită de cea prezentată în fig. 1.

DISTRIBUȚIE A DIMENSIUNII PARTICULELOR, mod de repartizare după dimensiuni a particulelor dintr-un sistem dispers. Dacă dimensiunile tuturor particulelor dintr-un sistem dispers (v. *Disperse, sisteme*) sînt aceleași, *sistemul* se numește *monodispers*. În majoritatea cazurilor, importante din punct de vedere practic, particulele au dimensiuni diferite și *sistemul* este *polidispers*. Datele experimentale obținute prin diverse metode (microscopie electronică, sedimentare etc.) se prelucerează clasificînd particulele sistemului polidispers în 10–20 categorii, denumite clase. De exemplu, dacă toate particulele (presupuse sferice) au diametrul $d < 1,4 \mu\text{m}$, este rezonabil să sortăm sistemul, de exemplu, în 14 clase, fiecare clasă conținînd particulele avînd diametrul în intervalul de $0,1 \mu\text{m}$. Astfel, toate particulele (cu diametrul $d < 0,1 \mu\text{m}$ intră în prima clasă, cele avînd $0,1 \mu\text{m} \leq d < 0,2 \mu\text{m}$ în a doua clasă ș.a.m.d. pînă la clasa 14, care în-

DISULFATI

clude particulele pentru care $1,3 \mu\text{m} \leq d < 1,4 \mu\text{m}$. Frecvența distribuției se obține indicând numărul n_i de particule existente în fiecare clasă. La rândul ei, fiecare clasă este reprezentată prin diametrul d_i , corespunzător mijlocului intervalului de dimensiuni ales. Rezultatele se redau fie sub formă de tabele, fie grafic — cînd se obțin curbe de distribuție. Aceste curbe pot fi *histograme*, *curbe cumulative* și *curbe diferențiale*. În fig. 1 este reprezentată o histogramă, baza fiecărui drept-

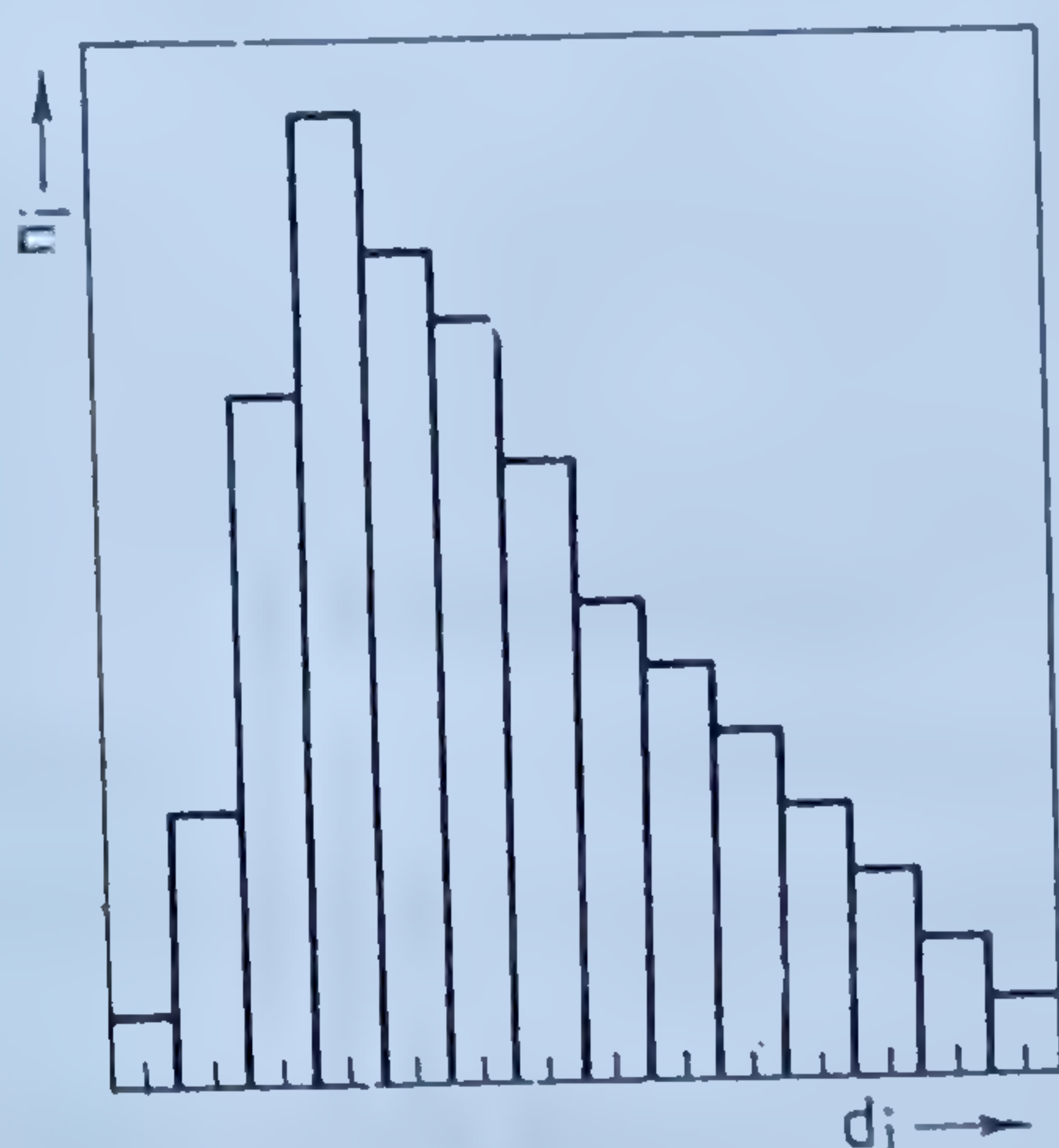


Fig. 1.

unghi reprezentînd intervalul de dimensiuni propriu unei clase de particule, iar înălțimea fiind proporțională cu numărul n_i de particule din clasa dată; uneori în ordonată se în fracția numărului de particule din clasă $f_i = n_i / \sum n_i$. Dacă

lățimea dreptunghiurilor tinde să devină infinitesimală, histograma se transformă într-o curbă. Curbe de distribuție tipice pentru sisteme polidisperse (1), sisteme în care predomină particule fine (2), particule grosiere (3) și, în fine, pentru sisteme practic monodisperse (4) sînt redată în fig. 2.

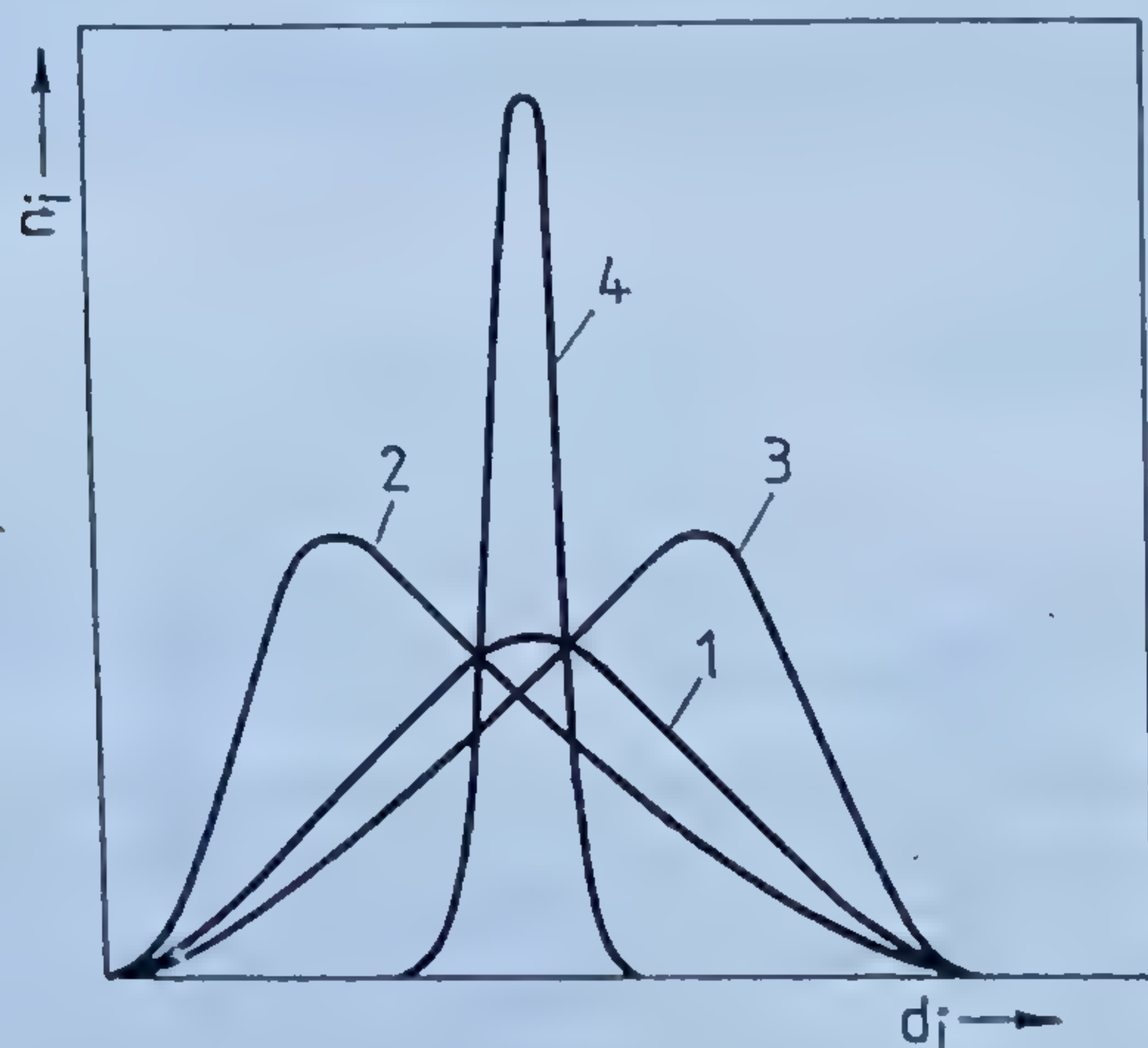


Fig. 2.

Alături de curbele de distribuție, se folosesc și diametrele medii. De exemplu, diametrul mediu numeric este:

$$\bar{d}_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

sau

$$\bar{d}_n = \sum f_i d_i \quad (1)$$

În mod corespunzător, deoarece aria medie per particula sferică este

$$\bar{A} = \frac{\pi \sum n_i d_i^2}{\sum n_i} = \pi \sum f_i d_i^2$$

se poate defini un *diametru mediu superficial*:

$$\bar{d}_s = (\sum f_i d_i^2)^{1/2} \quad (2)$$

Diametrul mediu superficial $\bar{d}_s$ este totdeauna mai mare decît cel numeric $\bar{d}_n$ pentru un sistem polidispers dat, deoarece diametrele mari au o contribuție mai ridicată la suma patratelor din ecuația (2), în comparație cu ecuația (1) unde se face o totalizare directă. Volumul mediu fiind

$$\bar{V} = \frac{\frac{1}{6} \pi \sum n_i d_i^3}{\sum n_i} = \frac{1}{6} \pi \sum f_i d_i^3$$

diametrul mediu de volum va fi:

$$\bar{d}_v = (\sum f_i d_i^3)^{1/3} \quad (3)$$

Se va observa că diametrele definite anterior se supun inegalităților

$$\bar{d}_v > \bar{d}_s > \bar{d}_n \quad (4)$$

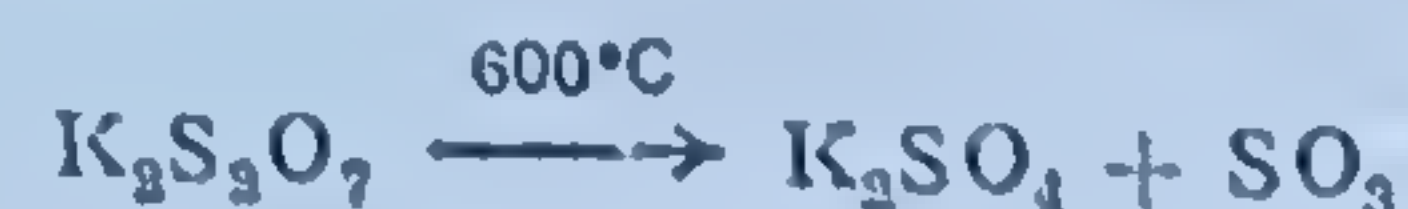
pentru cazul sistemelor polidisperse. Numai la sistemele monodisperse cei trei parametri vor avea valori identice.

Bibl.: Sheludko, A., *Colloid Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1966; Chifu, E., *Chimie coloidală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969; Voyutski, S., *Colloid Chemistry*, Mir. Publ., Moskva, 1978; Hiemenz, P. G., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1986.

DISULFATI, săruri ale acidului disulfuric, de tipul $M_2^I S_2 O_7$ unde $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$ și Ag . Structural, ionul $S_2 O_7^{2-}$ conține două grupări SO_3 legate printr-un atom de oxigen, un cuplu de două tetraedre unite printr-un vîrf comun. D. sînt stabili numai în stare solidă, în soluții apoase hidrolizînd cu formare de HSO_4^- :



Spre deosebire de ionul $S_2 O_5^{2-}$, ionul $S_2 O_7^{2-}$ nu există în soluție. Prin încălzire, d. se descompun în sulfați neutri și anhidridă sulfurică. De exemplu:



Stabilitatea lor scade în ordinea:



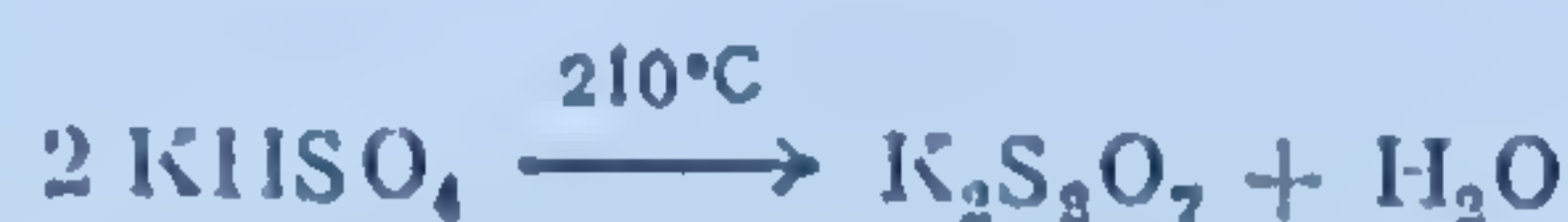
D. de potasiu este stabil pînă la $150^\circ C$. Cel mai important d. este cel de sodiu, $Na_2 S_2 O_7$, cristale incolore, transparente,

d 2,66, p.t. 400°C, se descompune la 460°C. Se utilizează în chimie la descompunerea oxizilor metalici greu solubili în acizi, capabili să formeze sulfați ușor solubili în apă, ca de exemplu :



Se prepară prin :

— încălzirea hidrogenosulfatilor. De exemplu :



— acțiunea trioxidului de sulf asupra sulfaților. De exemplu :



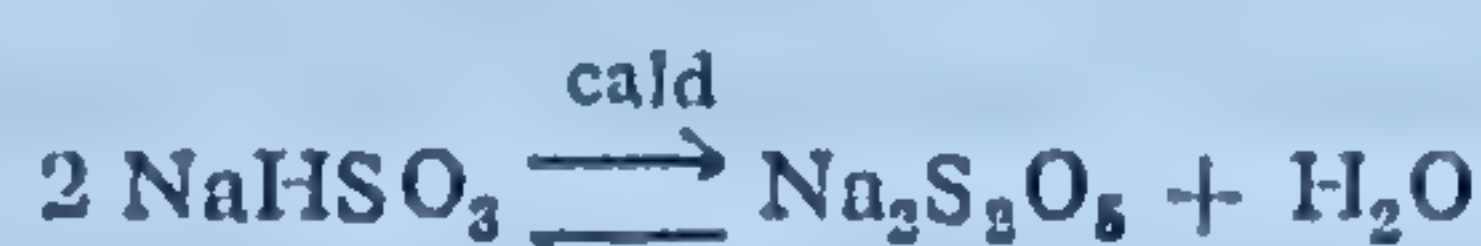
Prin acțiunea acidului sulfuric oleum asupra sulfaților neutri s-au obținut și hidrogeno-disulfați de tipul $\text{M}^+\text{HS}_2\text{O}_7^-$, unde $\text{M}^+ = \text{K}, \text{NH}_4$.

Sin. *Pirosulfați*

DISULFIȚI, $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_5$, săruri ale metalelor alcaline conținând ionul $\text{S}_2\text{O}_5^{2-} \sim [\text{O}_3\text{S}-\text{SO}_3]^{2-}$ din grupa oxoanionilor de sulf conținând legături S—S. Ionul $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ este diamagnetic, iar acidul $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ nu a putut fi izolat. Sărurile metalelor alcaline sînt bine cristalizate, stabile în aer și ușor solubile în apă, cu excepția $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Dintre ele, cel mai important este d. de sodiu care se folosește în industria pielăriei, în industria textilă la albirea și decolorarea țesăturilor, în industria alimentară ca substanță de conservare, în industria hîrtiei și celulozei. D. de potasiu se utilizează la conservarea vinului. D. de sodiu se prepară pe cale umedă sau pe cale uscată. Dintre metodele pe cale umedă, cea mai rațională constă din saturarea cu dioxid de sulf a terciului obținut prin introducerea carbonatului de sodiu cristalizat în soluția saturată de hidrogenosulfat de sodiu (soluția mamă rămasă de la cristalizarea d.) :



Fabricarea d. de sodiu după această metodă se face în ciclu continuu (fig. 1). Dintr-un buncăr, 1, se introduce carbonat de sodiu calcinat într-un rezervor prevăzut cu agitator, 2, apă și soluție mamă de hidrogenosulfat, care se recirculă din instalație cu ajutorul unei pompe, 8. Terciul format și umectat intră într-un rezervor de presiune, 3, apoi trece într-o coloană de absorbție prin barbotare, 4, unde se saturează cu dioxid de sulf și se scurge într-un vas de colectare, 5. De aici, terciul ce conține $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ intră într-o centrifugă, 6, care separă cristalele de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ și le trimite într-o cameră de uscare, 9, și apoi se ambalează în vase de sticlă, 10, iar soluția mamă se colectează într-un rezervor, 7, de unde reintră în circuitul tehnologic. În terciul inițial, raportul gravimetric carbonat de sodiu și soluție mamă de hidrogenosulfat de sodiu, trebuie să fie de 1 : 4, iar temperatura de lucru de 20...25°C. După un alt procedeu mai puțin economic, sinteza d. de sodiu se obține prin evaporarea soluției de hidrogenosulfat de sodiu :



D. de sodiu se purifică prin cristalizare fracționată. Procedul implică un consum de energie, are loc cu pierderi de SO_2 cea 20—25 % și se realizează cu un randament mic de 25—30 %.

Pe cale uscată, d. de sodiu se obține pe baza reacției :



Carbonatul de sodiu umezit, astfel ca să conțină 14—16 % apă, și malaxat reacționează cu dioxid de sulf umed, în instalații cu funcționare continuă, elicoidale sau cu rafturi. Pri-

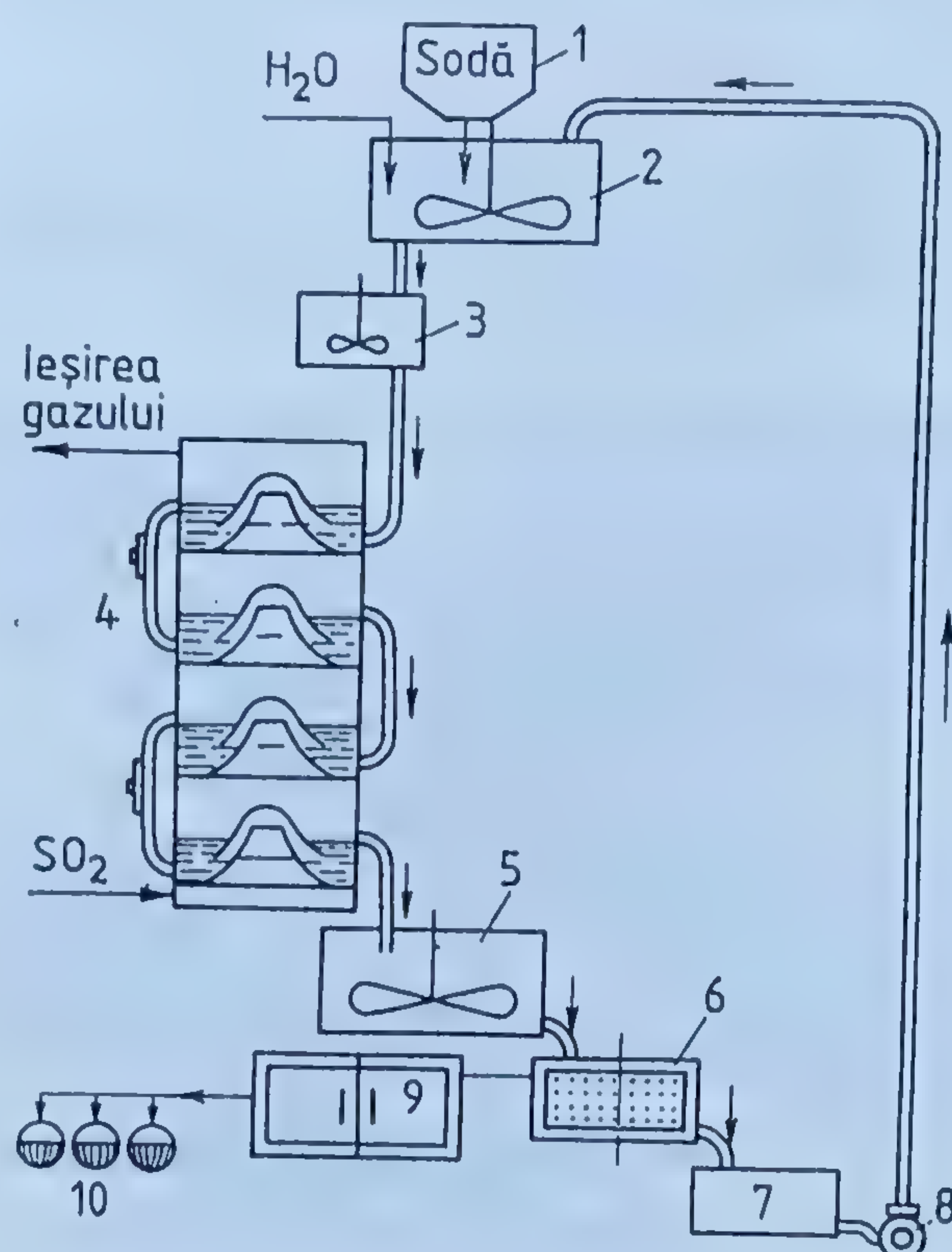


Fig. 1. Schema tehnologică de fabricare a disulfidului de sodiu în ciclu închis.

mele au forma unor țevi orizontale cu diametru mare, prin care circulă, cu ajutorul unui ax elicoidal, carbonatul de sodiu, în contracurent cu dioxidul de sulf. Instalațiile cu rafturi se aseamănă cu cuptoarele mecanice cu rafturi. În acestea, carbonatul de sodiu se deplasează de sus în jos trecând treptat pe rafturile orizontale cu ajutorul lopeților, în contracurent cu dioxidul de sulf. D. de sodiu, un produs solid de calitate superioară, urmează să înlocuiască în viitor hidrogenosulfatul de sodiu, greu de transportat sub formă de soluții.

Sin. *Metabisulfiți, Pirosulfiți*

Bibl.: Marcu, Gh., Brezeanu, M., ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

DISULFURĂ DE CARBON, CS_2 , lichid incolor, masa mol. 76,13, stabil, mobil, foarte inflamabil, toxic și refrigerent, cu miros aromatic în stare pură și de varză cînd este impur, d 1,26, p.f. 46,3°C, p.t. -108,6°C. Solidificată, cristalizează în sistemul patratic, incolor. Aprinsă, arde cu flacără albastră, iar în amestec cu oxigenul explodează :



Se deosebește net de omologii din grupă, în primul rînd prin structura liniară, asemănătoare cu a dioxidului de carbon : $\text{S} = \text{C} = \text{S}$. Se descompune lent sub acțiunea luminii, colorîndu-se în galben, este puțin solubilă în apă, în schimb se

dizolvă ușor în alcool, eter, acetonă și uleiuri. La rece reacționează cu fluorul, cu formare de SF_4 , SF_6 , CF_4 , C_6F_6 , și cu clorul, când rezultă CCl_4 , S_2Cl_2 , CSCl_2 , CSCl_4 etc. Dizolvă ușor iodul, sulful, fosforul alb, camforul, cauciucul etc. Din punct de vedere chimic poate funcționa la temperaturi înalte ca reducător și desulfurant. Reacționează cu H_2O , H_2S și NH_3 numai în prezență de catalizatori. Reacția cu amoniacul prezintă interes practic, deoarece formează NH_4SCN și $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$:



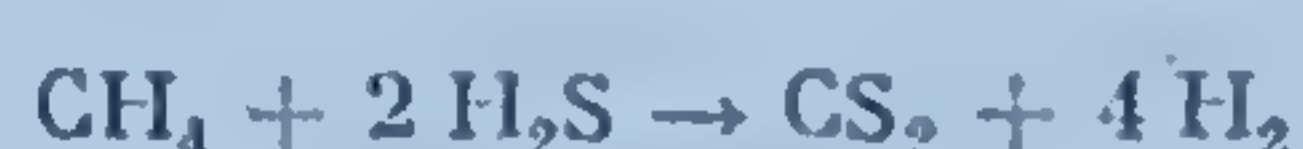
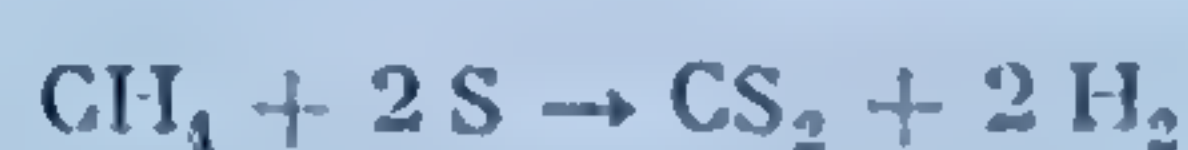
În contact cu SO_3 formează oxisulfura de carbon OCS , gaz incolor, toxic, care prin răcire se lichefiază la $-50,2^\circ\text{C}$, fiind puțin solubilă în apă, solubilă în CS_2 și alcool etc.:



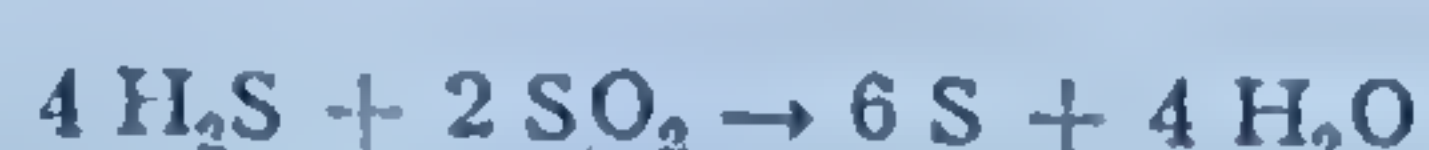
CS_2 se găsește în gazul de iluminat, în produsele gazoase care rezultă de la calcinarea huilei, în petrol, în benzenul comercial etc. Se utilizează în cantități mari la fabricarea mătăsii artificiale prin procedeul viscoză, a celofanului, a unor reactivi pentru flotație, acceleratori de vulcanizare, ca solvent etc. Prepararea ei la scară industrială se face direct din elemente, prin acțiunea vaporilor de sulf asupra carbonului, respectiv mangal încălzit la roșu ($900\ldots 1000^\circ\text{C}$).



Reacția se realizează în retortele verticale de fontă, încălzite cu gaz și alimentate pe la partea superioară cu cărbune de lemn, iar pe la partea inferioară cu sulf. CS_2 rezultată distilă, iar hidrogenul sulfurat se reține pe var sau hidroxid de fier (III). Procedeul mai noi utilizează metanul în locul manganului. La temperaturi de cca 1000°C , între sulf și metan au loc următoarele reacții endoterme:



Temperatura reacției poate fi scăzută la cca 700°C , lucrând în prezență de gel de silice și de oxid de aluminiu, conversia metanului în CS_2 fiind de cca 98%. Procedeul prezintă avantaje economice și tehnico-sanitare, deoarece după absorbția CS_2 în ulei, permite recuperarea sulfului și reintroducerea în sinteză. În acest scop, se oxidează hidrogenul sulfurat în prezență de bauxită, în calitate de catalizator, când au loc reacțiile exoterme:



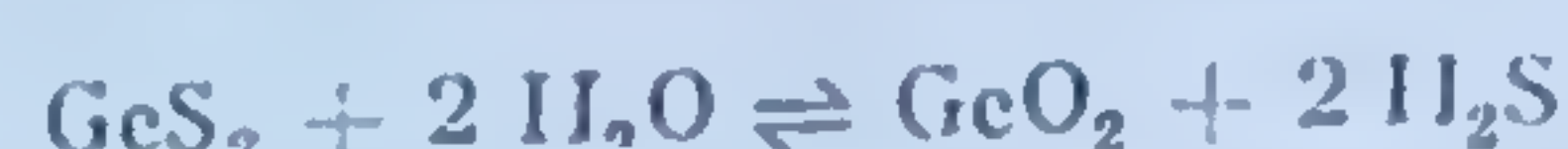
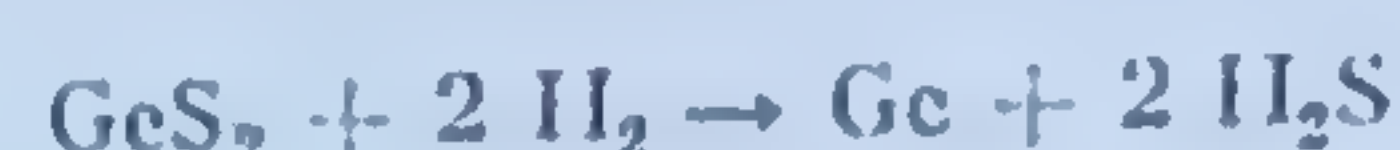
Bibl.: Iovu, M., *Industria chimică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972; Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1972.

DISULFURĂ DE GERMANIU, GeS_2 , masa mol. 136,72; pulbere albă ca și cea de zinc, p.t. 800°C , d 2,94, cristalizează în rețele ortorombice ale căror molecule constau din lanțuri de tetraedre GeS_4 unite prin laturi opuse. Încălzită în curent de dioxid de carbon devine galbenă, apoi către 500°C începe să se volatilizeze. La roșu volatilizarea este aproape totală și se depune pe părțile reci cu aspect cristalin. Încălzită în aer se transformă în oxid și anhidridă sulfuroasă:



La cald, se reduce în atmosferă de hidrogen, la germaniu

metalic, iar cu apa hidrolizează la cald trecând în dioxid:

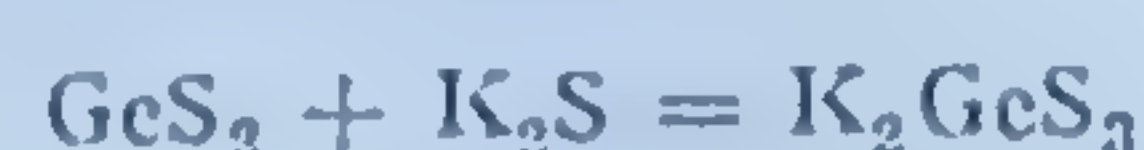
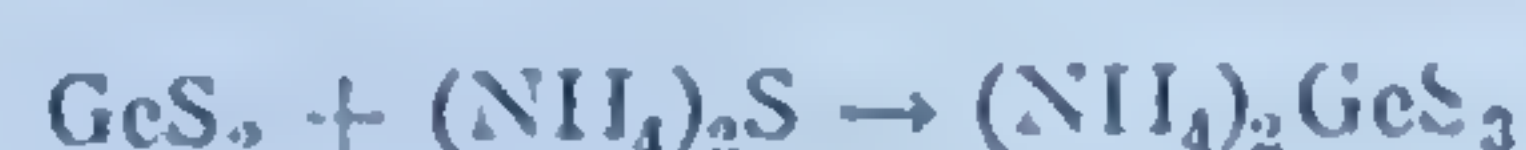


Acizii sulfuric și azotic, apa oxigenată amoniacală la cald, o oxidează la dioxid de germaniu.

De exemplu:



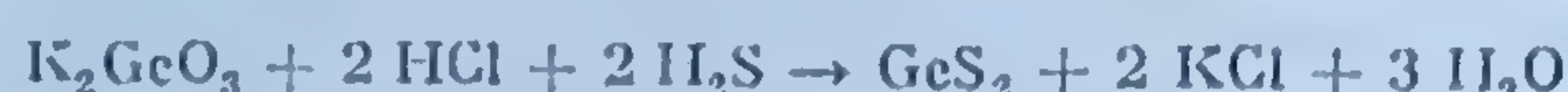
La cald, acidul clorhidric o transformă în tetraclorură, GeCl_4 . Se dizolvă în amoniac. Solubilă în sulfură de amoniu și sulfuri alcaline, d. de g. trece în tiogermanați:



Tiogermanații alcalini se descompun rapid în aer. Soluțiile lor precipită cu săruri ale metalelor grele, tiogermanații respectivi. Sinteza GeS_2 cristalină, se face încălzind germaniul metalic cu vaporii de sulf la $600\ldots 700^\circ\text{C}$ sau cu hidrogen sulfurat:



Varietatea amorfă rezultă prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra unei soluții puternic acidă de tetraclorură de germaniu sau a unui germanat:



DISULFURI, combinații chimice ale sulfului cu elementele nemetale de tipul ES_2 sau cu elementele metalice de tipul MS_2 .

D. elementelor nemetalee. Carbonul, siliciul și azotul formează d.:

— **D. de carbon**, CS_2 , v. *Disulfura de carbon*

— **D. de siliciu**, SiS_2 , compus solid, alb, sub formă de ace lungi, masa mol. 92,18, cristalizează în rețele ortorombice, ale căror molecule constau din lanțuri de tetraedre SiS_4 unite prin laturi opuse (fig. 1), d 1,87, p.t. 1090°C , p.f. 1130°C .

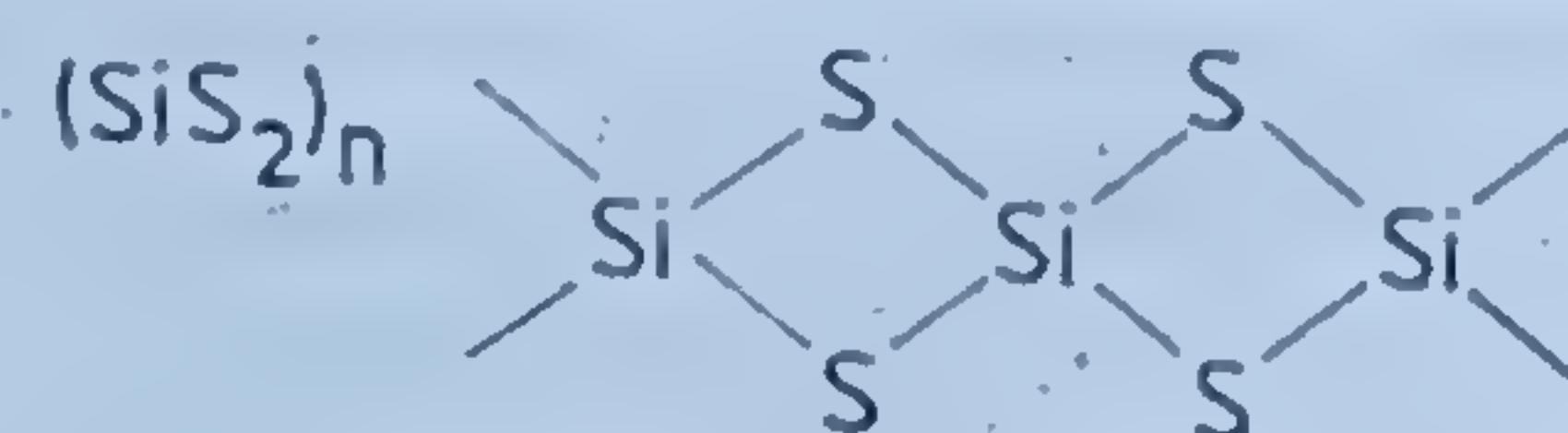


Fig. 1. Structura $(\text{SiS}_2)_n$.

Impuritățile de carbon o fac fosforescentă. Arde în aer transformându-se în dioxid de sulf și dioxid de siliciu:



În prezența apei hidrolizează, iar monoxidul de carbon o reduce la SiS :



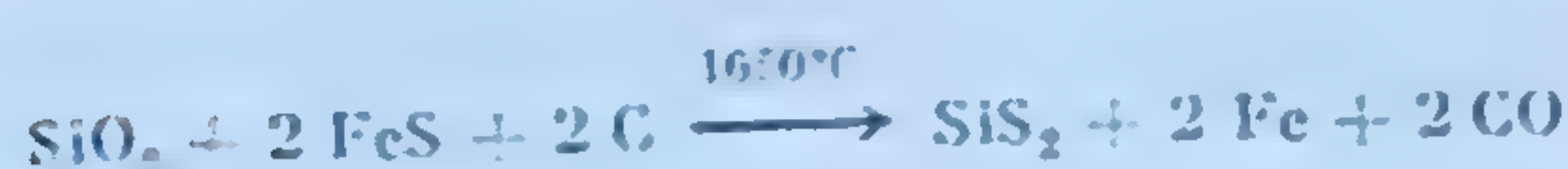
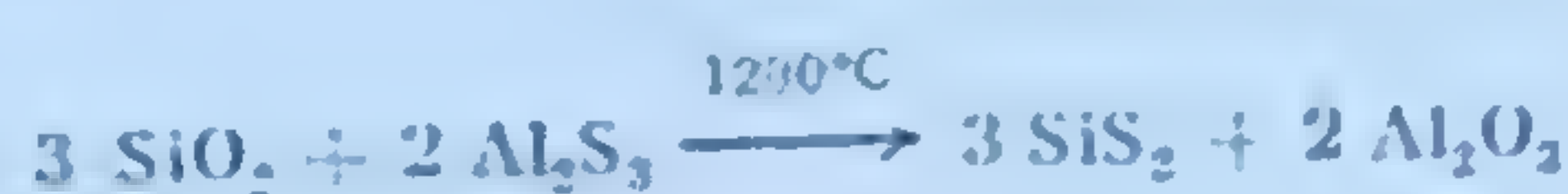
Încălzită în amestec cu sulfuri metalice de Na, Mg, Al, Fe formează tiossilcații corespunzători. De exemplu:



Reacționează cu amoniacul lichid formând diimida de siliciu:

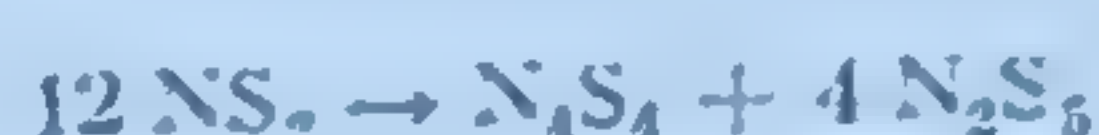


Disulfura de siliciu se prepară pe baza reacțiilor :



și se utilizează în metalurgie, la desulfurarea fierului și a oțelului.

— D. de azot, NS_2 , pulbere neagră, care se descompune la 100°C conform reacției :



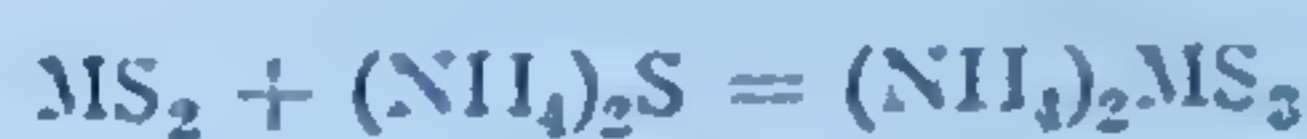
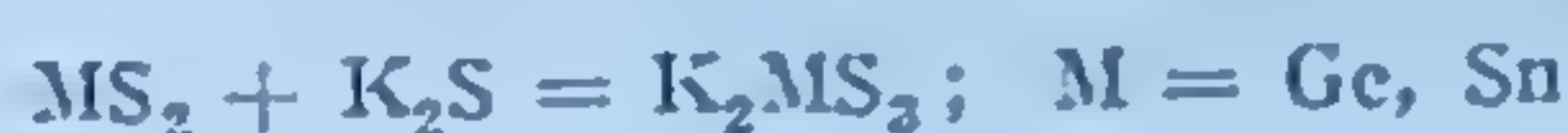
Se prepară evaporind un amestec de sulf și tetrasulfură de tetraazot la 125°C .

D. metalelor. Dintre metalele din grupele principale numai germaniul și staniul formează d. Disulfura de germaniu, GeS_2 , pulbere cristalină albă, respectiv disulfura de staniu, SnS_2 , cristale hexagonale de tip CdI_2 , de culoare galben-aurie. La cald ele trec în dioxizi (GeO_2 , SnO_2), cu degajare de SO_2 . Prin tratare cu acizi oxidanți (HNO_3 , H_2SO_4) sau prin hidroliză sub acțiunea apei, precipită dioxizi, de obicei hidratați.

De exemplu :



Totodată, SnS_2 se dizolvă și în HCl concentrat, apă regală, baze și amoniac concentrat. Prin tratare cu sulfuri și polisulfuri alcaline și de amoniu se transformă în tiosăruri, conform reacțiilor generale :



Un număr important de metale tranziționale în starea de oxidare (IV), printre care se află : Ti, Zr, V, Nb, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Zn, Th, U, formează d. de tipul MS_2 . Tipul de rețea caracteristic acestei grupe de sulfuri este cel al piritei FeS_2 (fig. 2), întâlnit la

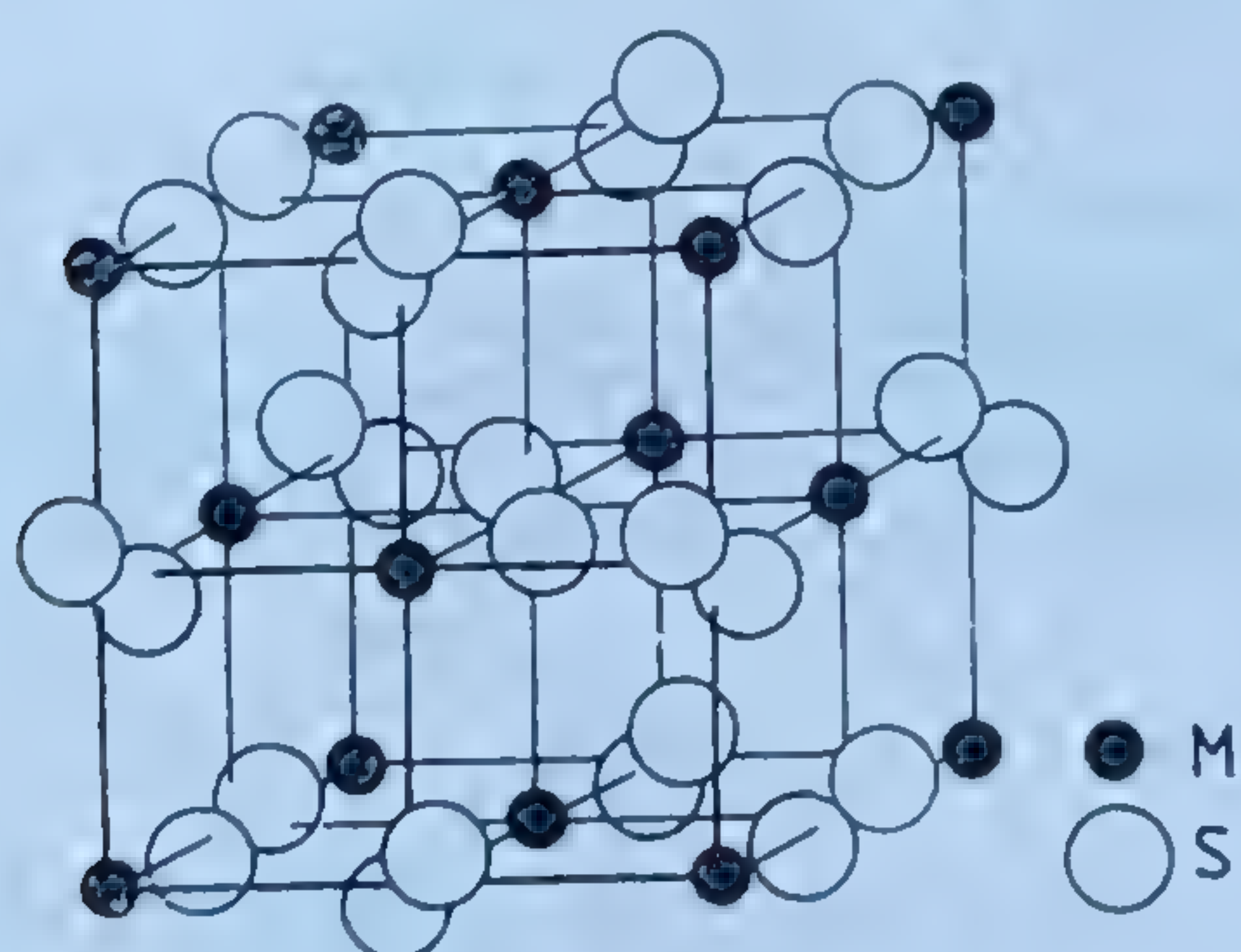


Fig. 2. Structura disulfurilor cu rețea de tip pirită.

MnS_2 , RuS_2 , OsS_2 , CoS_2 , RhS_2 și NiS_2 . Disulfura de fier, FeS_2 , poate cristaliza și într-o rețea rombică de tip marcasită (fig. 3). Un alt tip de rețea frecvent întâlnit în cadrul acestei grupe de sulfuri metalice este cel al iodurii de cadmiu cu structură stratificată (fig. 4), în cazul TiS_2 , ZrS_2 , PtS_2 , TaS_2 , PaS_2

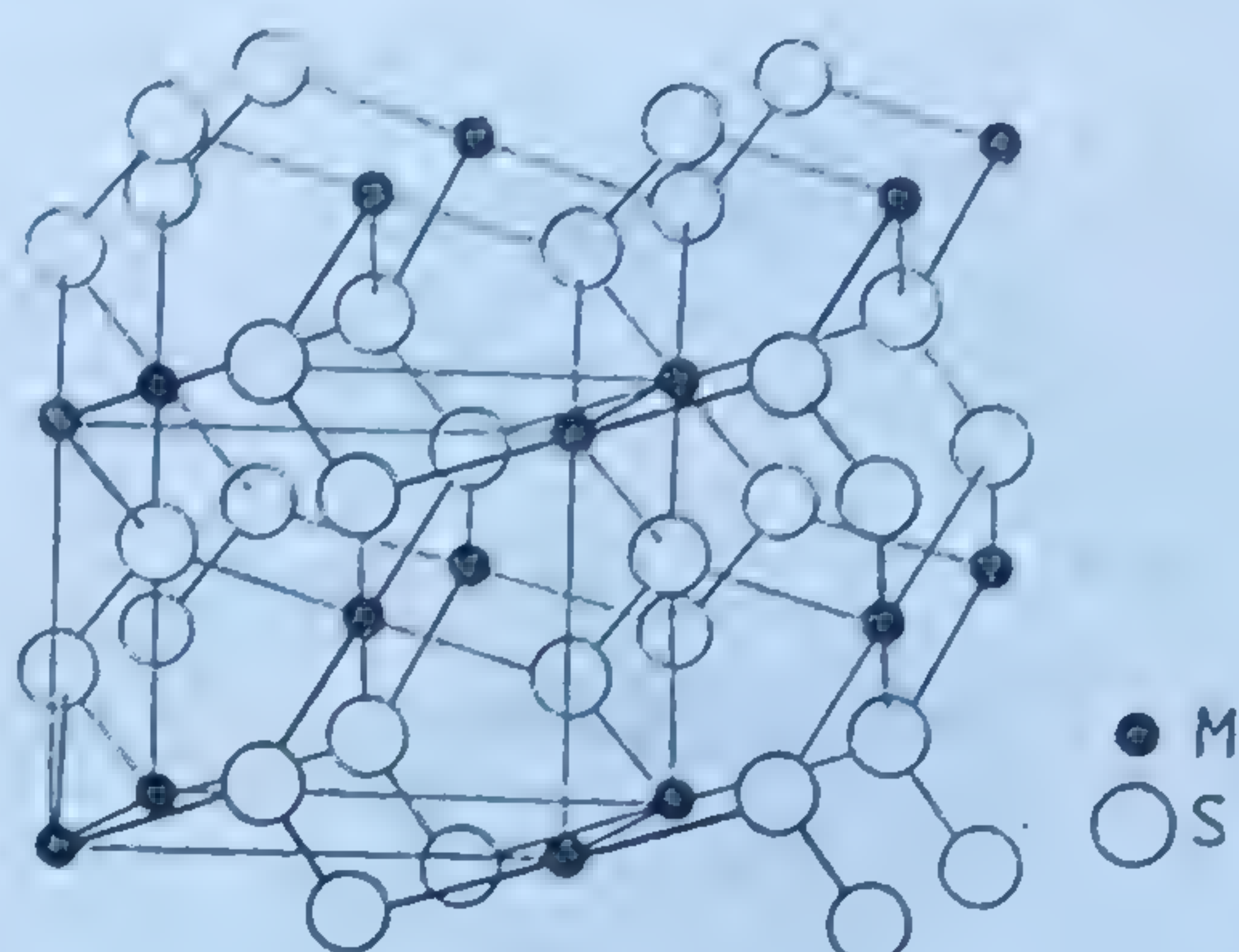


Fig. 3. Structura disulfurilor cu rețea de tip marcasită.

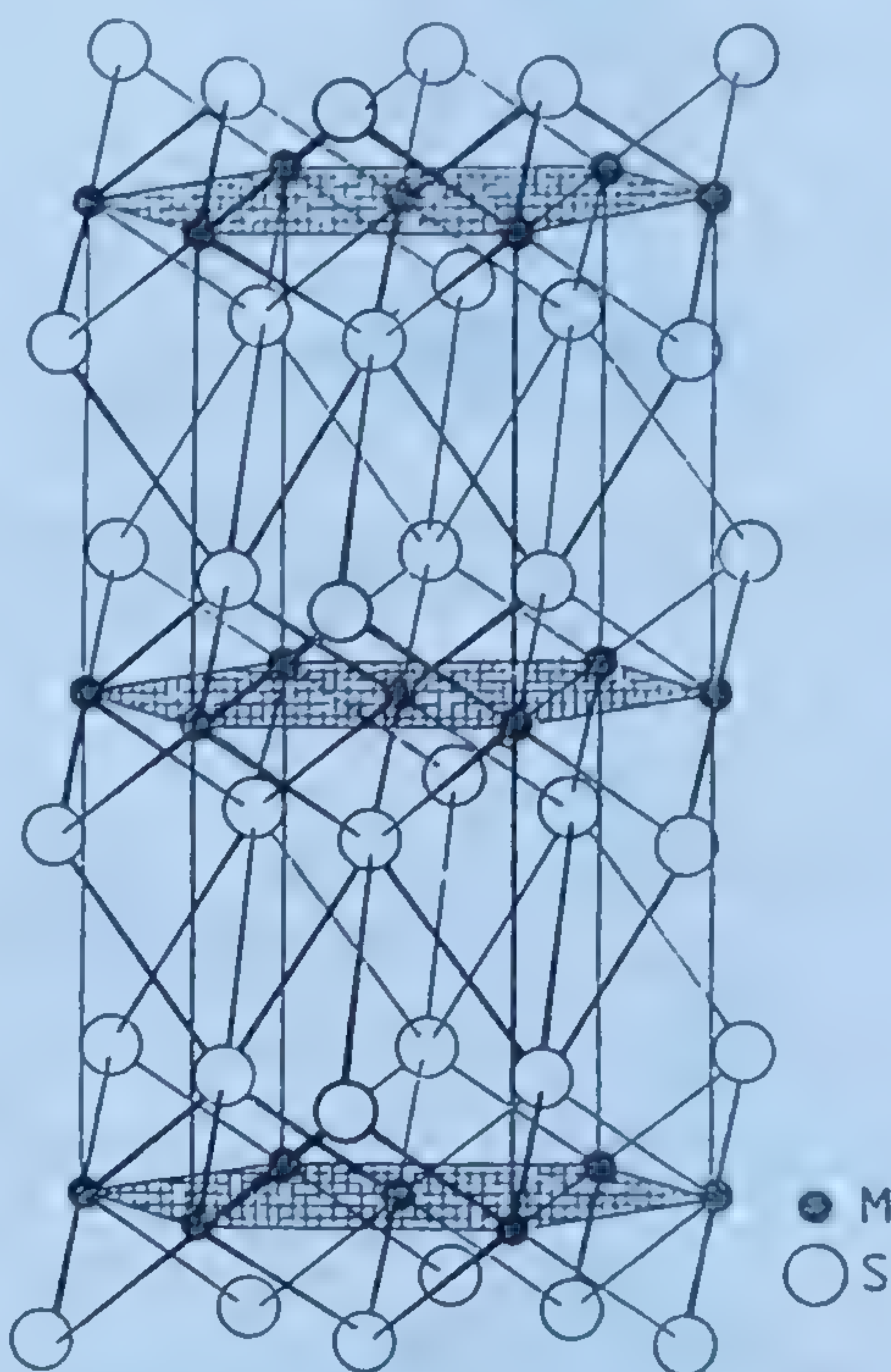


Fig. 4. Structura disulfurilor stratificate cu rețea de tip iodură de cadmiu.

sau de tipul CdCl_2 (fig. 5) specific NbS_2 și TaS_2 . Sulfurile de molibden și wolfram cristalizează tot într-o rețea stratificată, în care fiecare atom metalic este plasat în centrul a 6 atomi de sulf, dispuși în colțurile unei prisme triunghiulare (fig. 6), denumită rețea molibdenită. Disulfura de uraniu, US_2 , cristalizează în rețea tetragonală. D. metalelor tranziționale sînt substanțe colorate de la galben (TiS_2 , FeS_2) la brun în diferite nuanțe (IrS_2 , PdS_2 , PtS_2 , ThS_2), cenușiu (TaS_2 , WS_2 , NiS_2 , US_2 , ZrS_2) până la negru (VS_2 , NbS_2 , MoS_2 , MnS_2 , ReS_2 , CoS_2 , RuS_2 , OsS_2), cu luciu metalic, fiind stabile la aer, apă și acizi diluați. Disulfura de molibden, MoS_2 , se dizolvă în acizi minerali concentrați, TiS_2 , ReS_2 , CoS_2 , PtS_2 în HNO_3 concentrat, iar CoS_2 , PdS_2 , ThS_2 în apă regală. O parte dintre ele (TiS_2 , MnS_2 , US_2) prin tratare cu acizi se descompun, iar TaS_2 , MoS_2 și RuS_2 prin fierbere cu HNO_3 sau apă regală se transformă în Ta_2O_5 , H_2MoO_4 , respectiv HfRuO_4 . Disulfu-

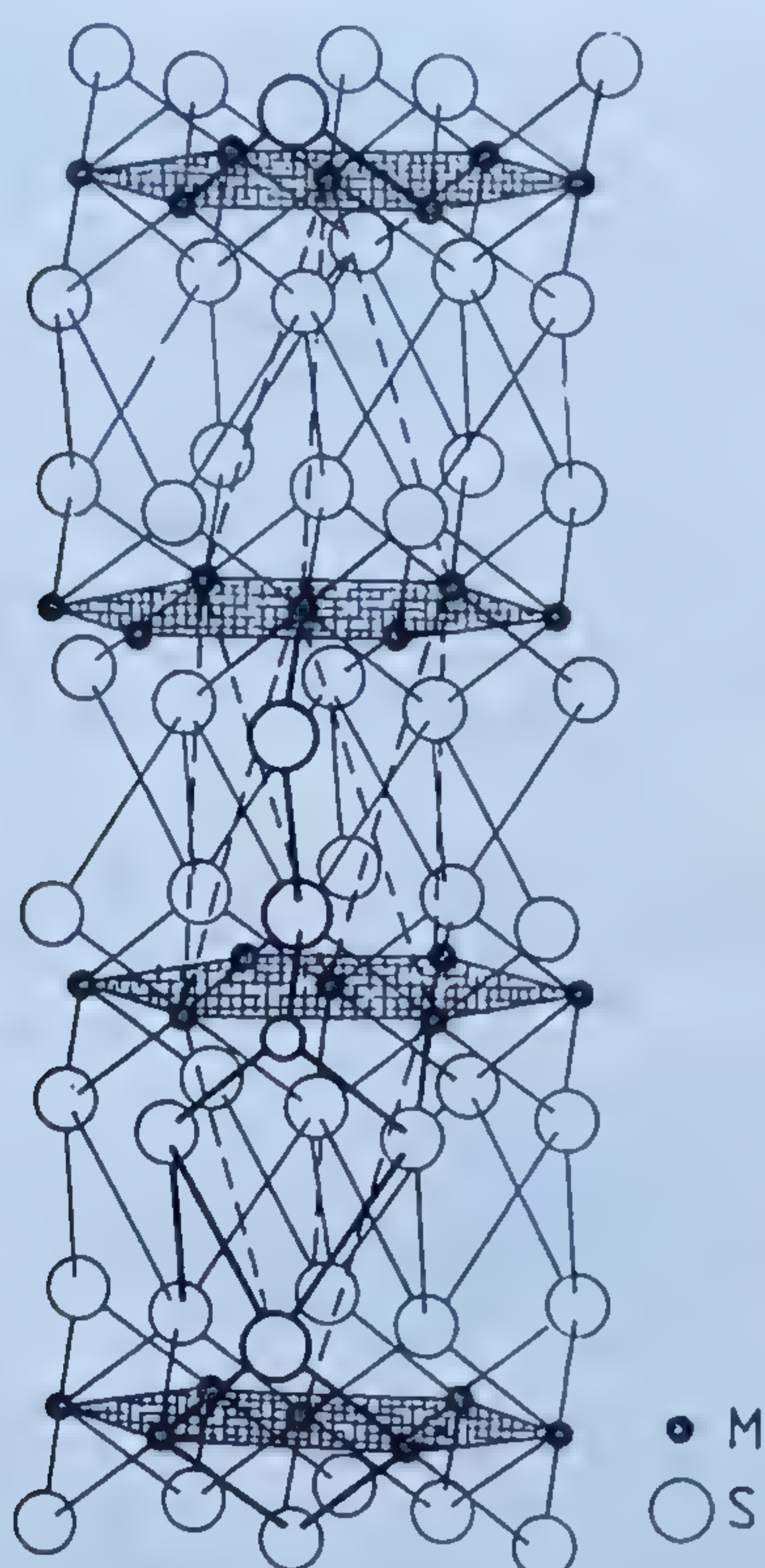


Fig. 5. Structura disulfurilor stratificate cu rețea de tip clorură de cadmiu.

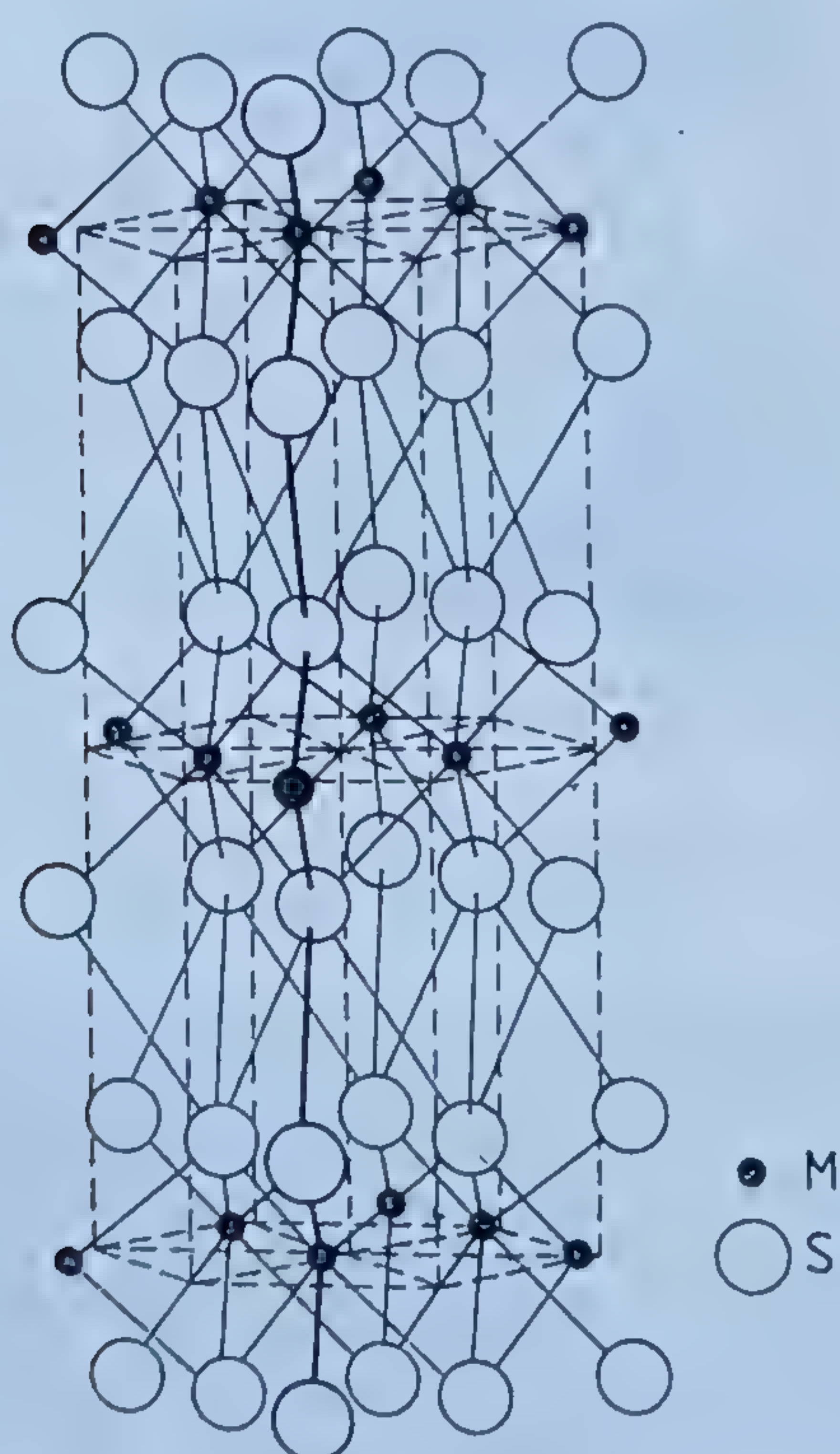


Fig. 6. Structura disulfurilor cu rețea de tip molibdenită
rile de paladiu și platină (PdS_2 , PtS_2), sub acțiunea polisulfurilor alcaline, se descompun în MS cu separare de sulf, iar TiS_2 , VS_2 , NbS_2 , TaS_2 și RuS_2 reacționează cu bazele, mai

ales, în topitură, rezultând titanai, vanadați, niobați, tanta-
lați, respectiv rutenai. De exemplu :



Prin încălzire puternică, d. de V, Mo, Mn, Re, Th și U diso-
ciază în MS și sulf :



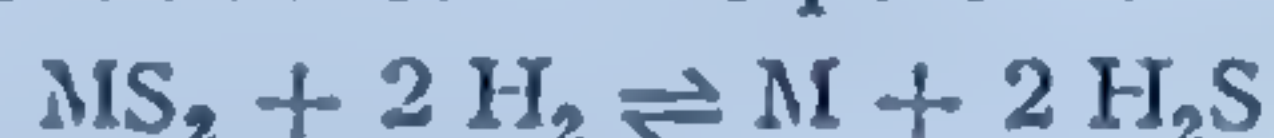
MoS_2 și ReS_2 sînt volatile, prima sublimînd la 450°C . La cal-
cinare, sulfurile de tip MS_2 trec în dioxizii corespunzători, cu
excepția FeS_2 oxidabilă la Fe_2O_3 :



Iar în prezența umidității FeS_2 se sulfatizează conform reac-
ției :



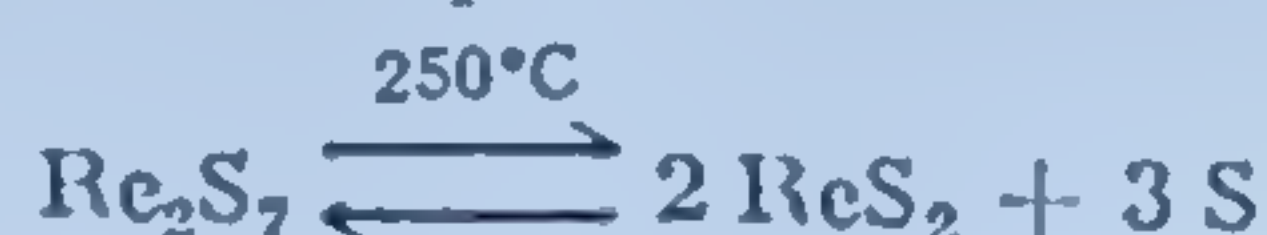
RuS_2 și OsS_2 , la cald, se descompun în elemente, ZrS_2 fiind
foarte greu fuzibilă. Încălzite la 800°C în atmosferă de hi-
drogen, d. se reduce la metalul respectiv :



WS_2 și MnS_2 au proprietăți paramagnetice, MoS_2 fiind dia-
magnetică. Prepararea lor se poate face prin combinarea di-
rectă a elementelor la temperaturi înalte, prin tratarea la
cald a unor oxizi sau halogenuri metalice cu sulf, sau cu hi-
drogen sulfurat, ori prin precipitarea din soluție a ionilor me-
talici cu H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sau Na_2S . De exemplu :

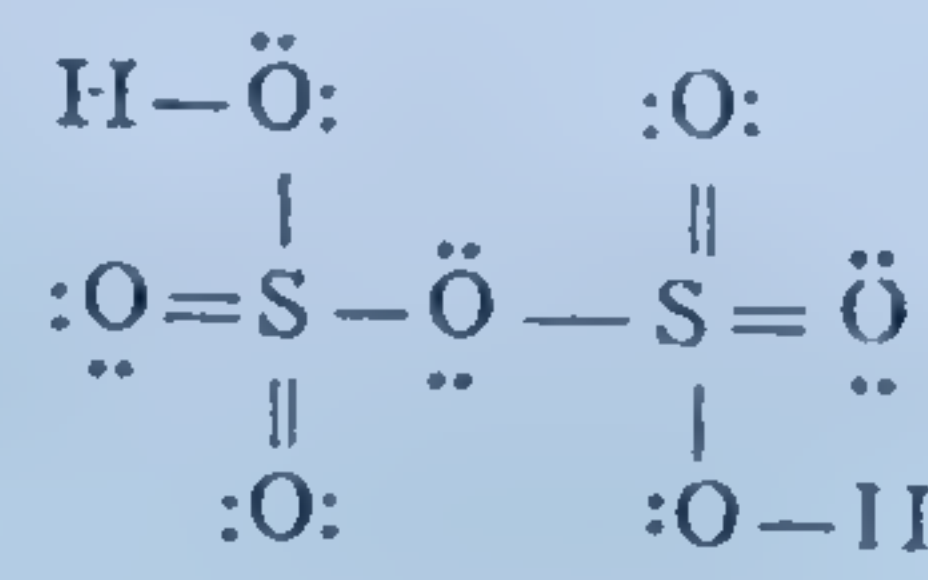


De asemenea, se poate utiliza și disocierea termică a sulfu-
rilor superioare, de exemplu :



Bibl.: Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. II,
Ed. Tehnică, București, 1972; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*,
Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

DISULFURIC, ACID ~, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, acid din clasa acizilor poli-
sulfurici de forma $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_{3n+1}$, conținînd legături
-S-O-S- :



Se prepară prin dizolvarea trioxidului de sulf în acid sulfuric
concentrat, în raporturi echimoleculare, rezultînd acid oleum
 $(\text{SO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ionul disulfuric $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ este format dintr-un
cuplu de două tetraedre unite printr-un vîrf comun (fig. 1).

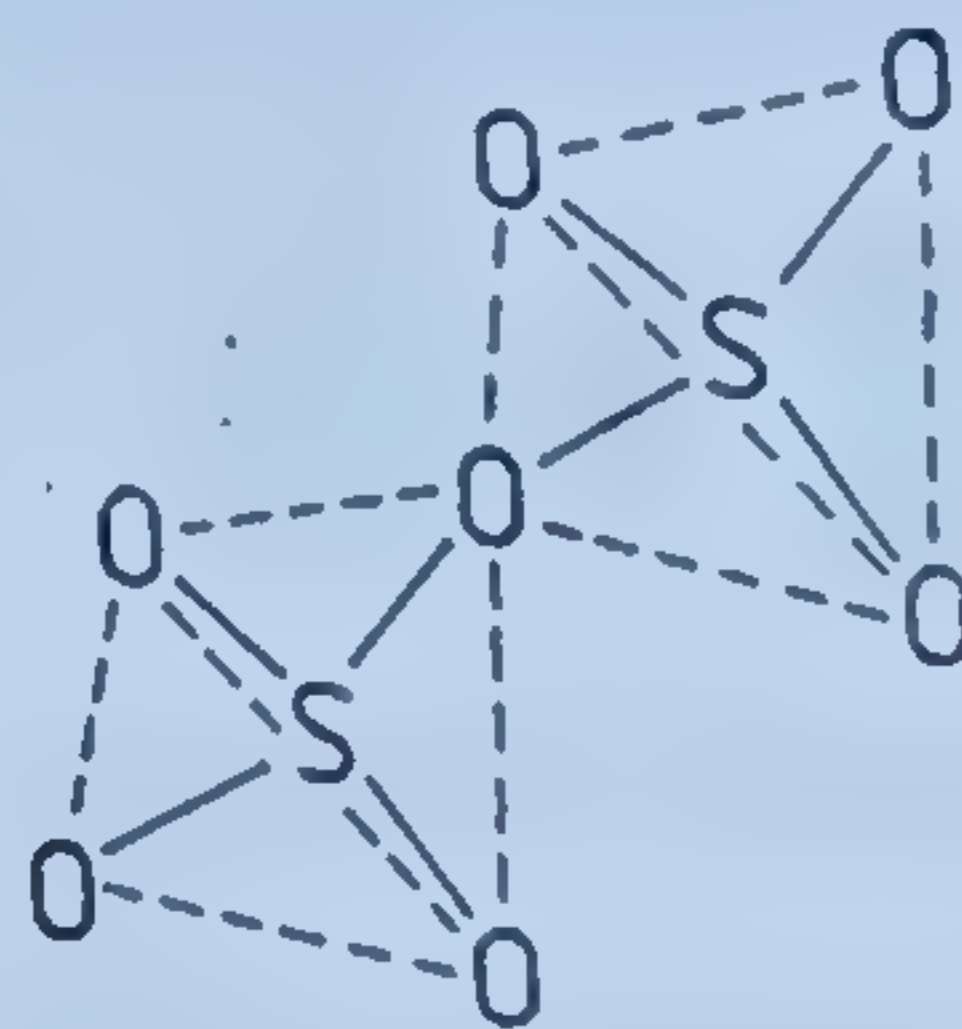


Fig. 1. Structura ionului disulfuric $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$.

Sărurile sale se numesc *disulfai* sau *pirosulfai*, cele mai
importante fiind de tipul $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ unde $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ti}, \text{Ag}$.

Disulfaii sînt stabili numai în stare solidă, în soluții apoase hidrolizînd cu formare de ioni HSO_4^- :



Acidul și sărurile sale se ambalează în borcane de sticlă. Se folosește în industria pielăriei, în industria textilă la albirea și decolorarea țesăturilor, în industria alimentară ca substanțe de conservare.

Sin. *Pirosulfuric, acid* ~

Bibl.: Marcu, Gh., Brezeanu, Maria, ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

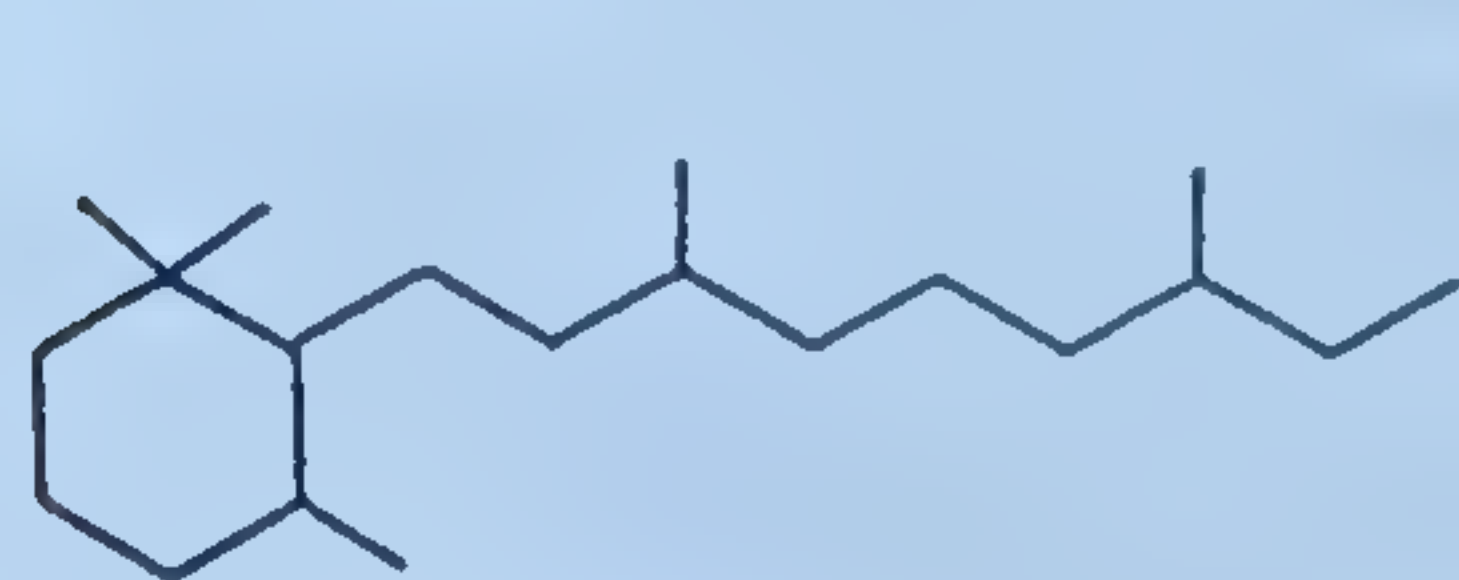
DITERPENI, compuși cu structură polizoprenică avînd un schelet de 20 de atomi de carbon. Hidrocarburile din această clasă sînt constituite din patru resturi de izopren („regula izoprenului”, Ruzicka, 1921). În afara hidrocarburilor se cunosc un număr mare de derivați ce conțin grupe funcționale (diterpenoide). Numele de d. a fost introdus de Wallach la sfîrșitul secolului 19. D. sînt larg răspîndiți în natură, intrînd în compoziția unor uleiuri vegetale. Se izolează prin procedee variate ca: distilări fracționate, cristalizări etc. Ca stare de agregare sînt fie lichide viscoase, fie solide. Au în general miros de camfor. La clasificarea d. se iau în considerare două criterii: structura scheletului hidrocarbonat și compoziția chimică. Determinarea structurii moleculare s-a realizat prin aplicarea metodelor uzuale ca: hidrogenarea exhaustivă (stabilire a numărului de duble legături), ozonoliza (stabilire a poziției dublelor legături), dehidrogenarea (conducînd la aromatizare cu stabilirea structurii hidrocarburi aromatice astfel rezultate). Alături de metodele analitice, la stabilirea structurii d. au contribuit și sintezele parțiale sau totale. După structura scheletului hidrocarbonat, d. pot fi:

— aciclici, derivați de fitan:

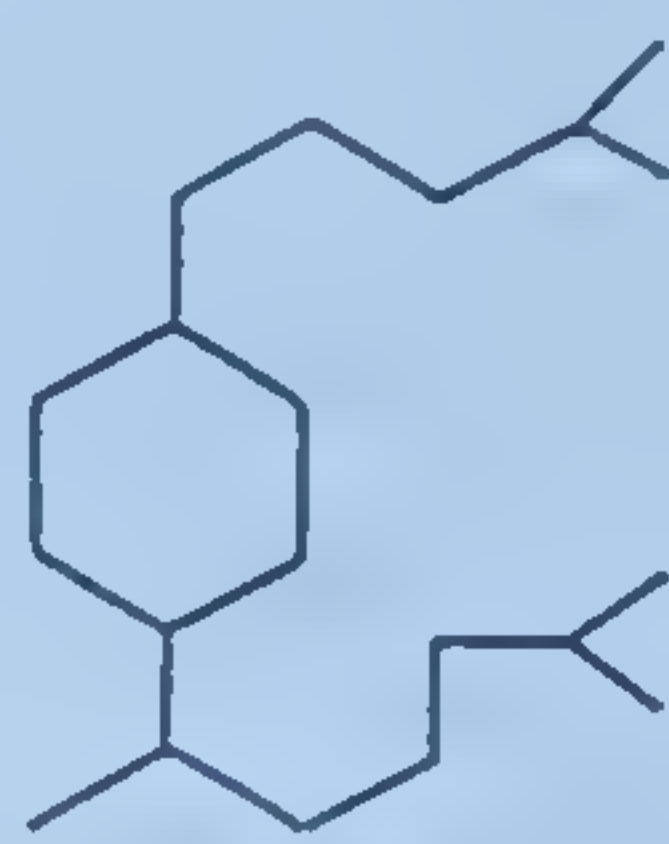


Fitan (2,6,10,14-tetrametilhexadecon)

— monociclici, derivați de:



Retinan

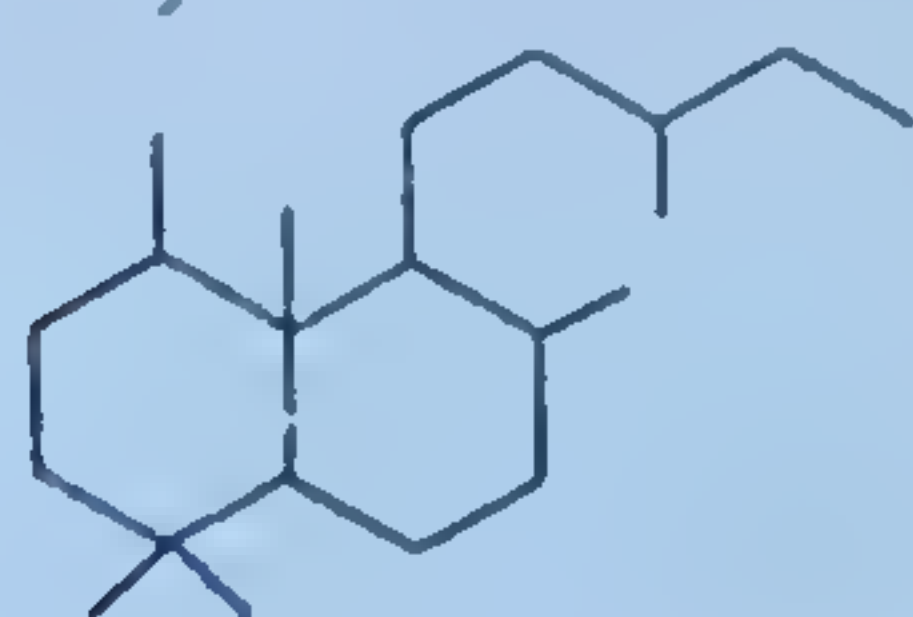


Camforan

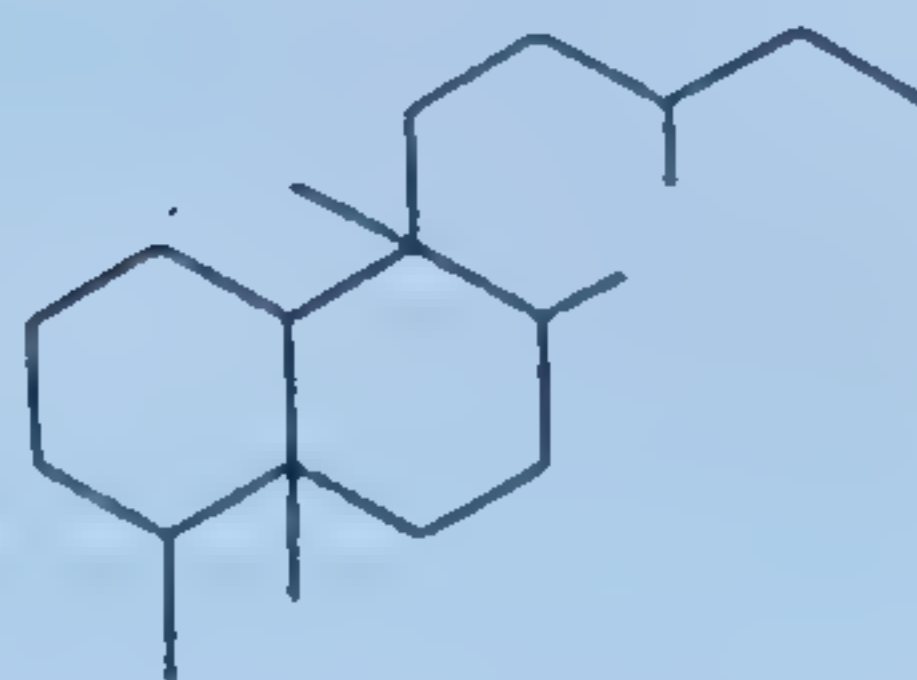


Cembran

— biciclici, derivați de:

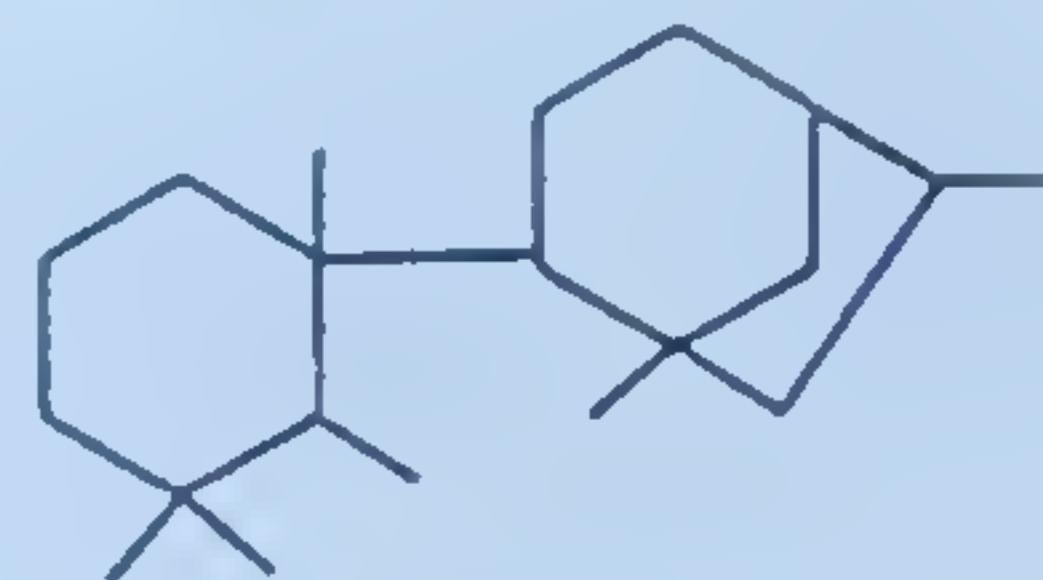


Labdan

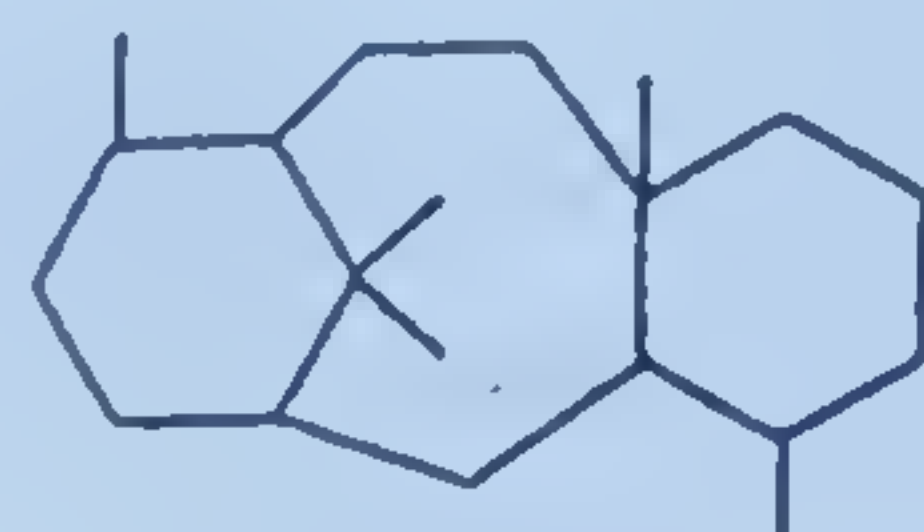


Clerodan (Kolevan)

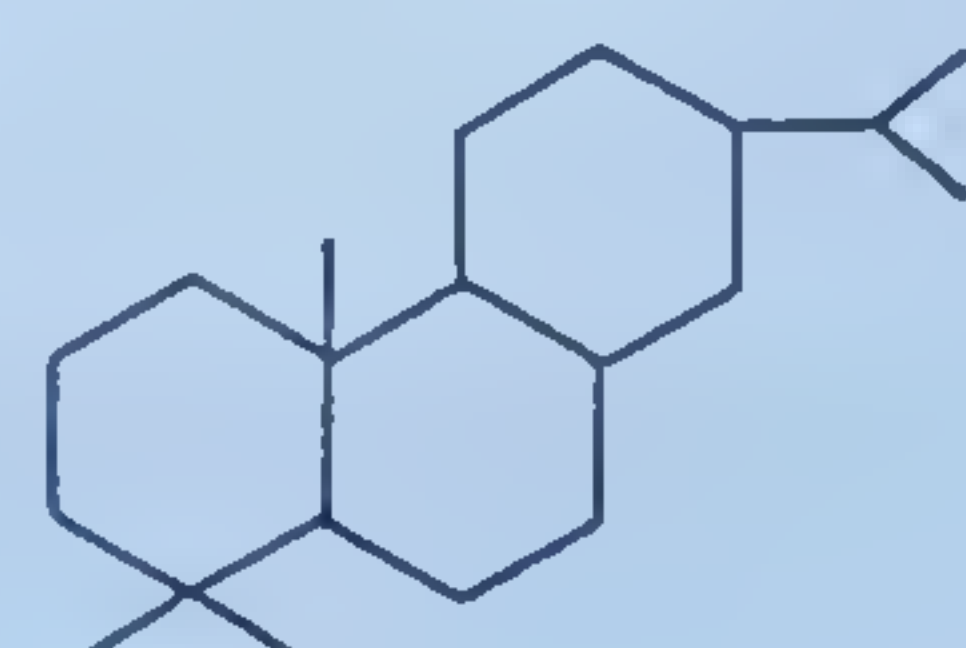
— triciclici, derivați de:



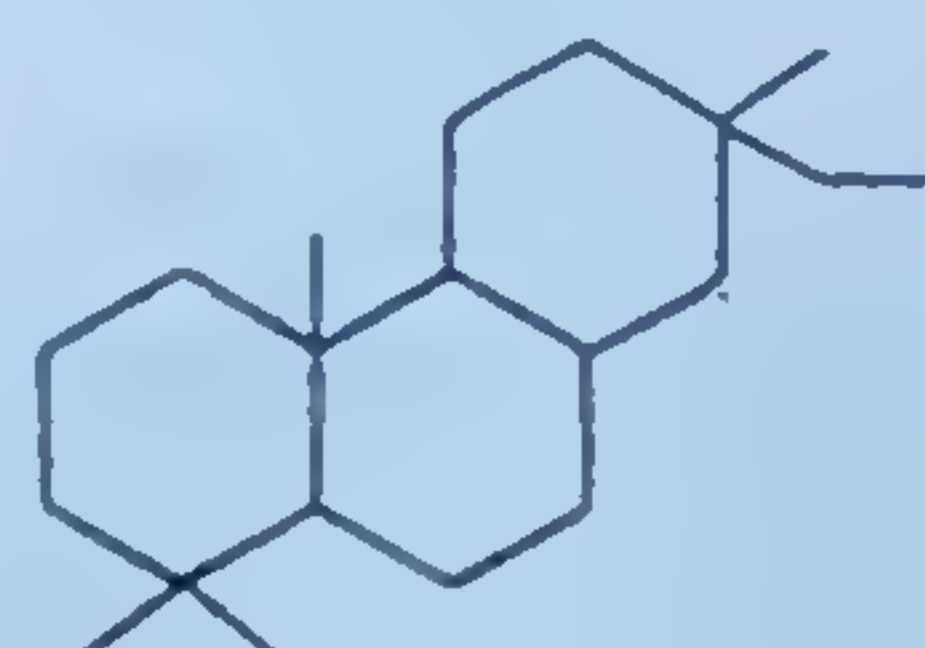
Fujinan



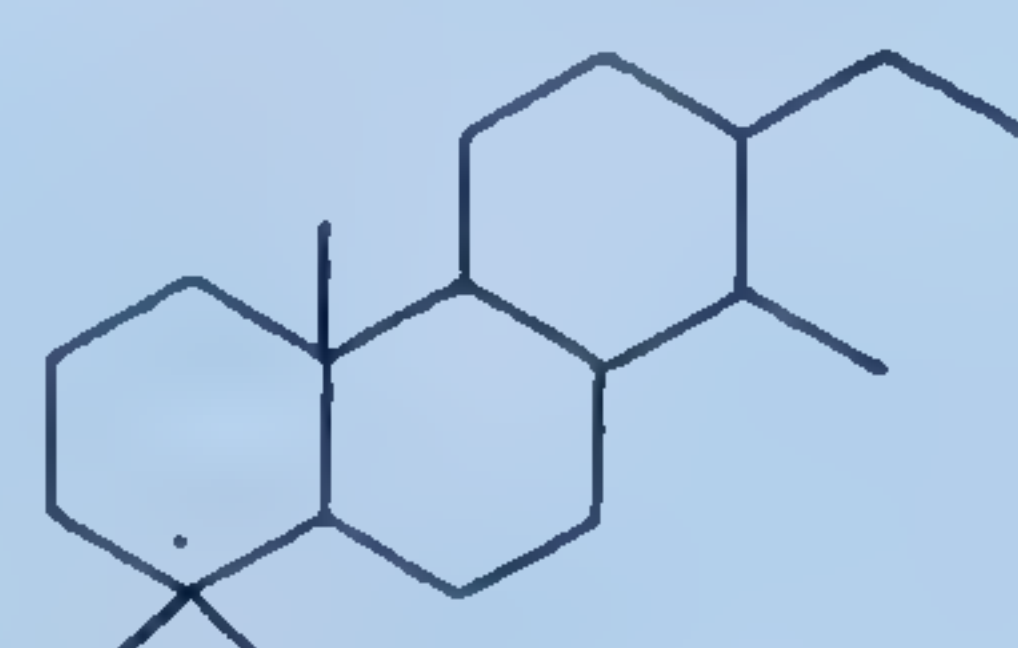
Taxan



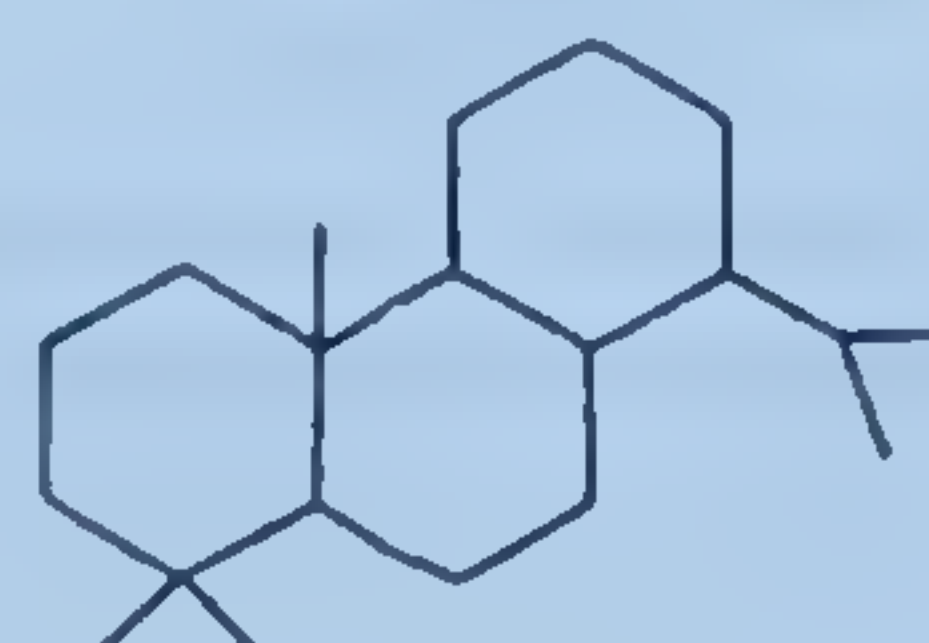
Abietan



Pimarane

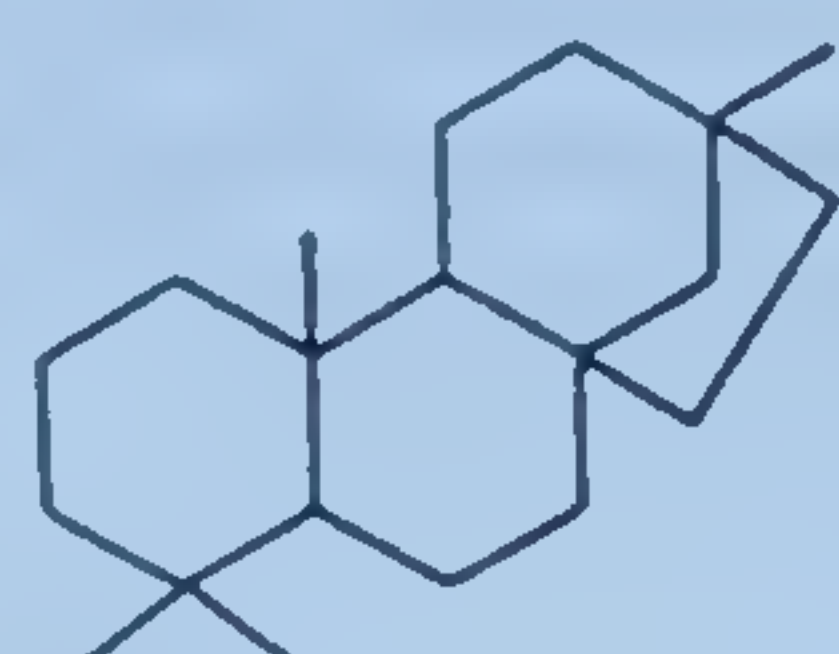


Cassan

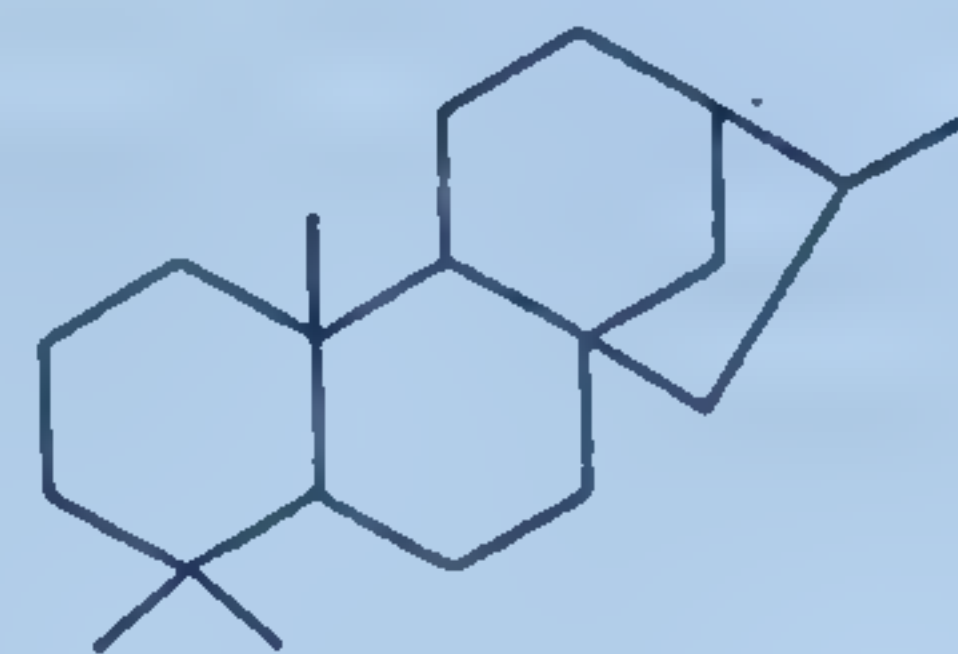


Tolaran

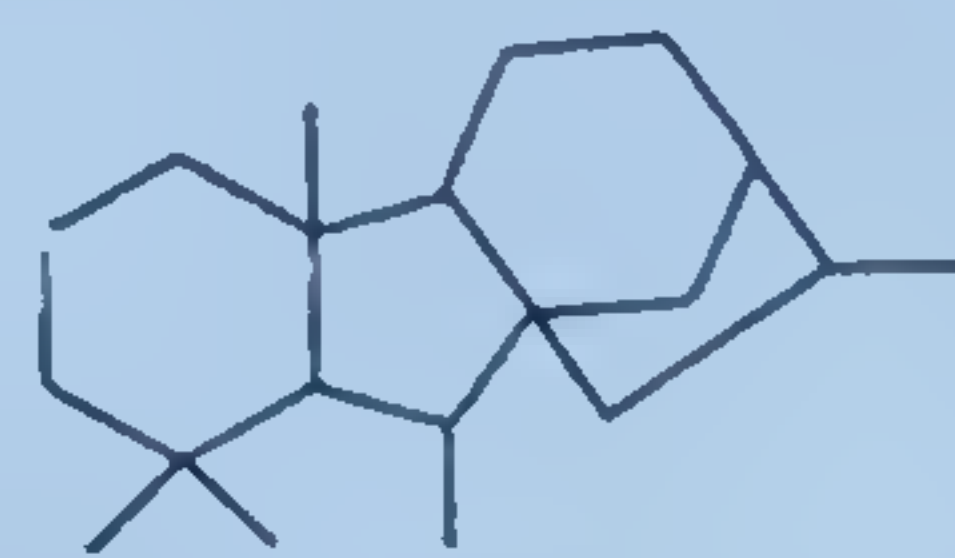
— tetraciclici, derivați de:



Stachan (Beyeran)



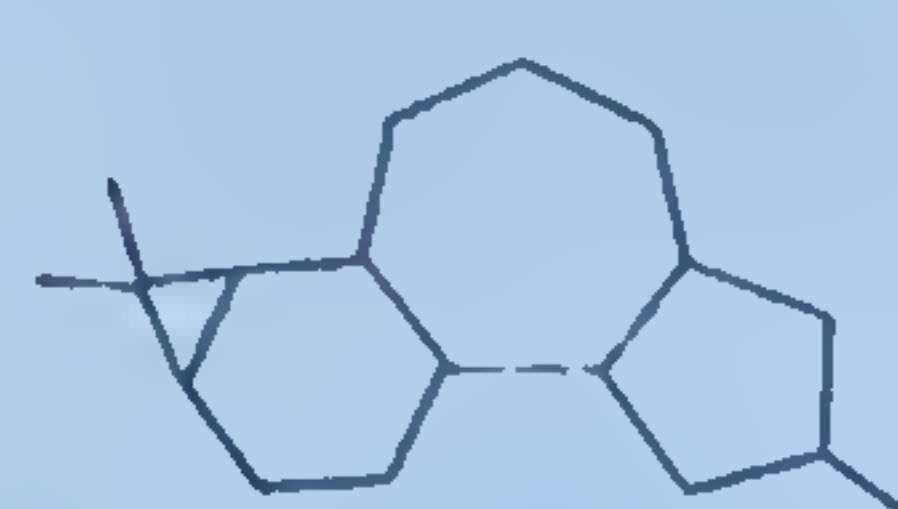
Kauran



Gibban



Ericacacan



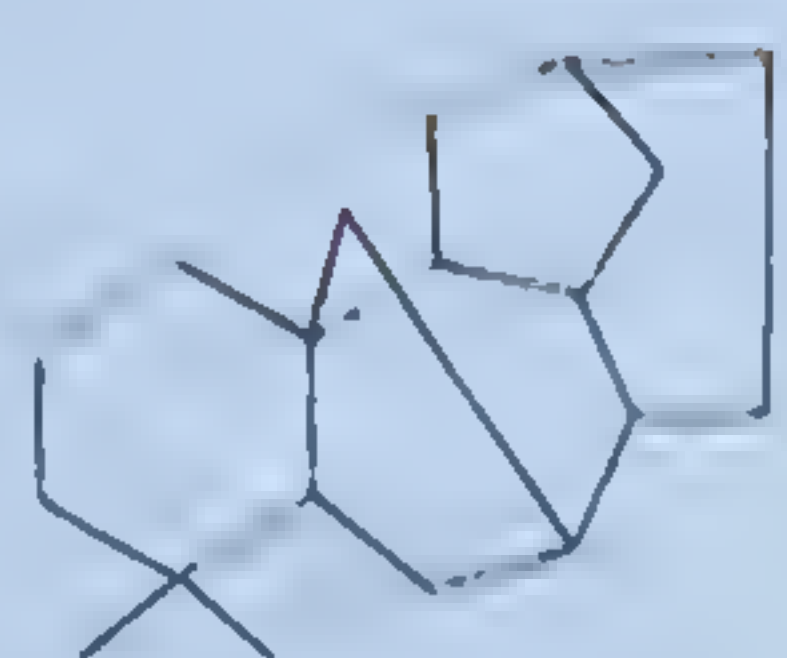
Tiglian

DITERPUNI

— pentaciclici, derivați de

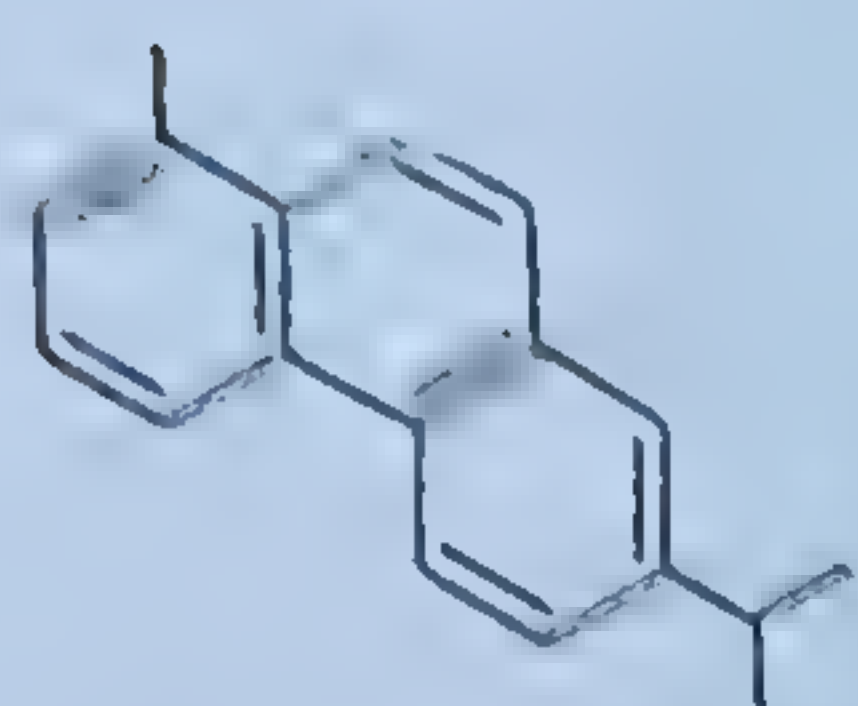


Abisnon

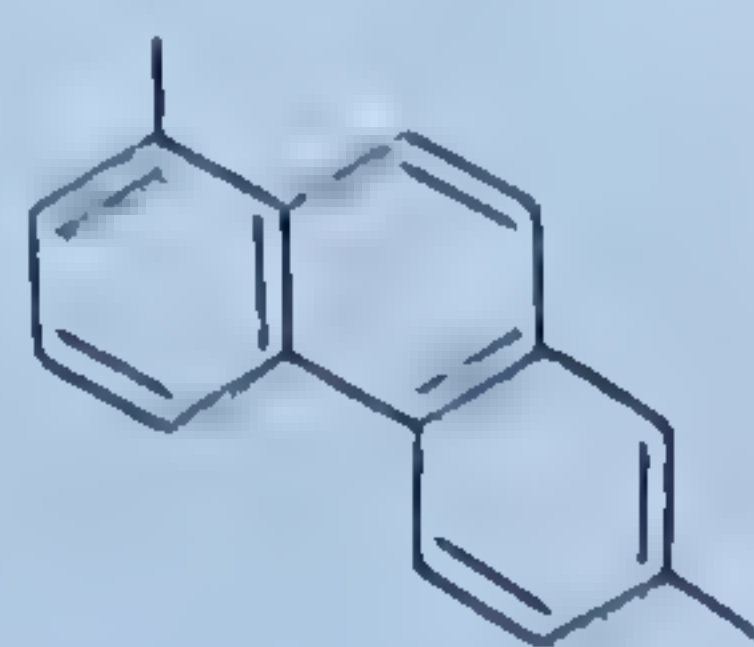


Aconon

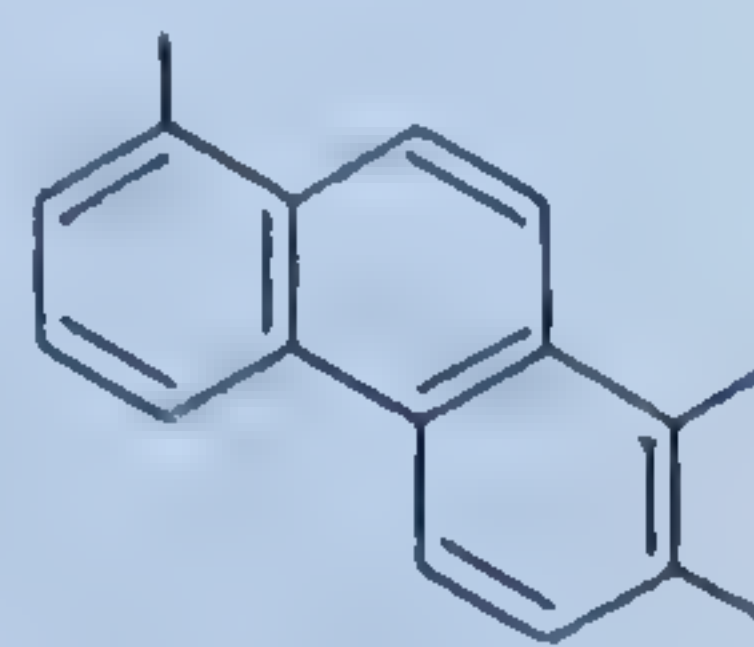
O altă clasificare se bazează pe hidrocarburile aromatice ce rezultă la dehidrogenare exhaustivă. Această metodă a fost aplicată pentru prima dată, în seria d., în anul 1903 de către Vesterberg. În general la dehidrogenarea d. rezultă următorii derivați de fenantren:



Reten



Pimantren



1,2,8-Trimetilfenantren

Bazat pe structura scheletului hidrocarbonat și pe funcțiunile chimice conținute în moleculă, d. pot fi împărțiți în următoarele clase:

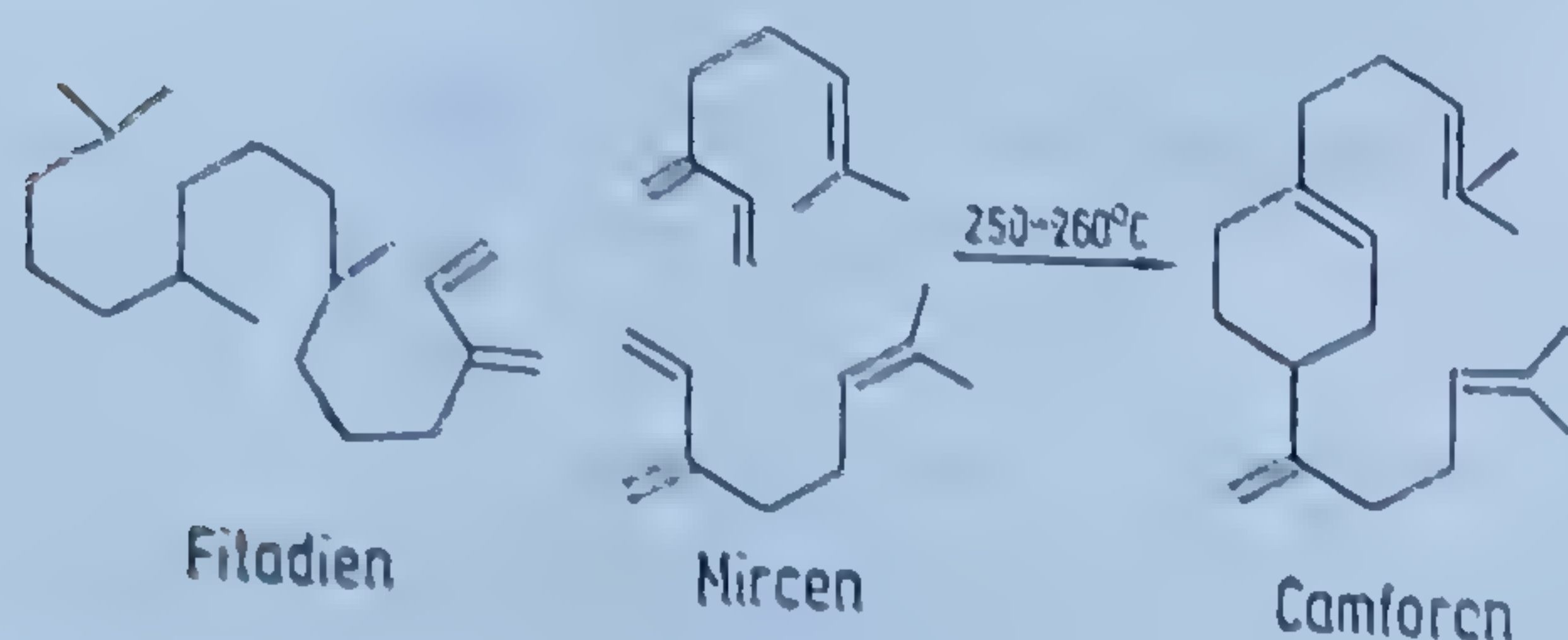
Hidrocarburi

— aciclice

Fitadien, $C_{20}H_{32}$, masa mol. 272,46, lichid viscos, izolat în anul 1938, din frunzele de tutun, de cercetători japonezi.

— monociclice

Camfaren, $C_{20}H_{32}$, lichid, p.f. 177...180°C (6—7 torr), izolat în 1913 de Semmler și Rosenberg din uleiurile de camfor, având structură identică cu hidrocarbura obținută la dimerizarea mircenului.



Fitadien

Mircen

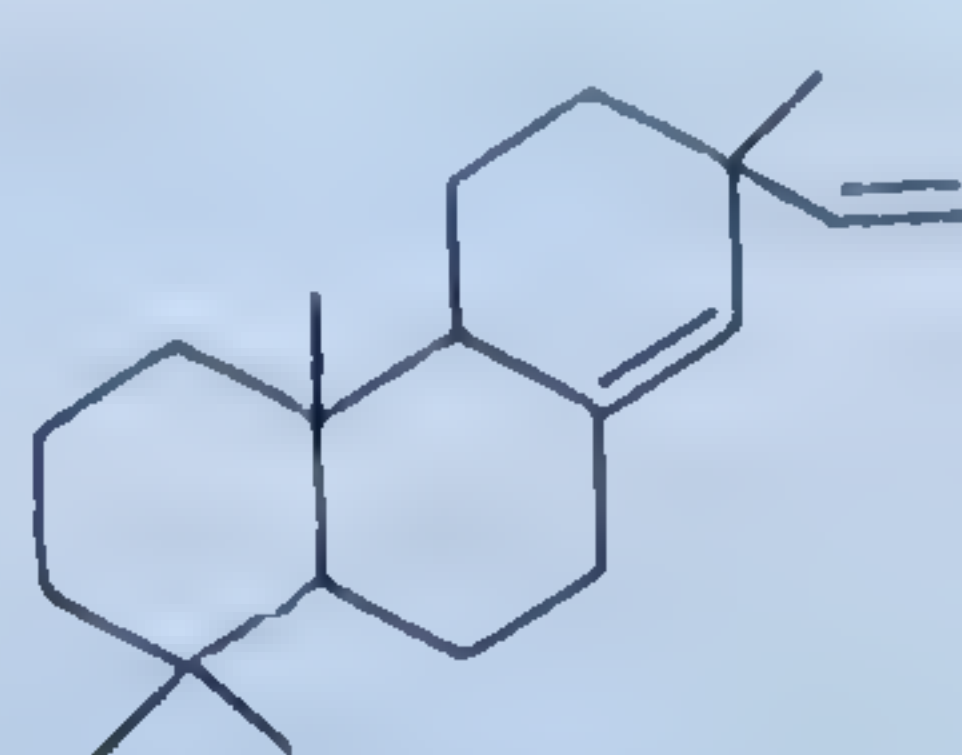
Camfaren

Structura camforenului a fost stabilită prin reacții de hidrogenare (prezența a patru duble legături), dehidrogenare, oxidare (prezența a două catene laterale legate de un ciclu de șase atomi de carbon).

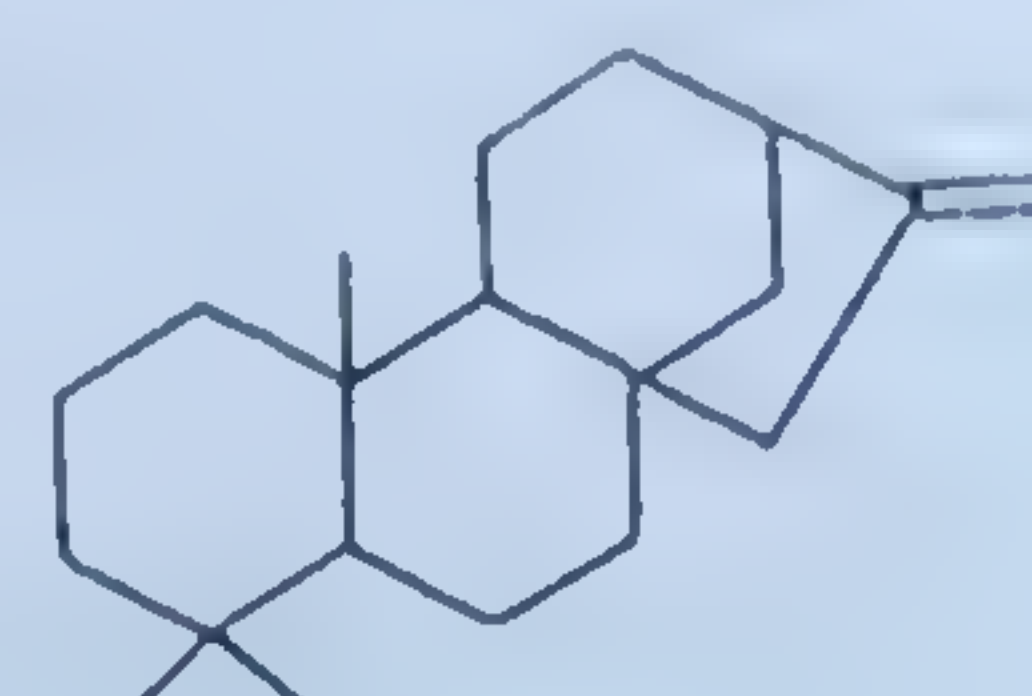
— policiclice:

Rimuen, $C_{20}H_{32}$, masa mol. 272,46, solid, p.t. 55°C, izolat în anul 1927 de Dowall și Finley din uleiurile de pin. Compusul este un derivat de pimarane (cu două duble legături).

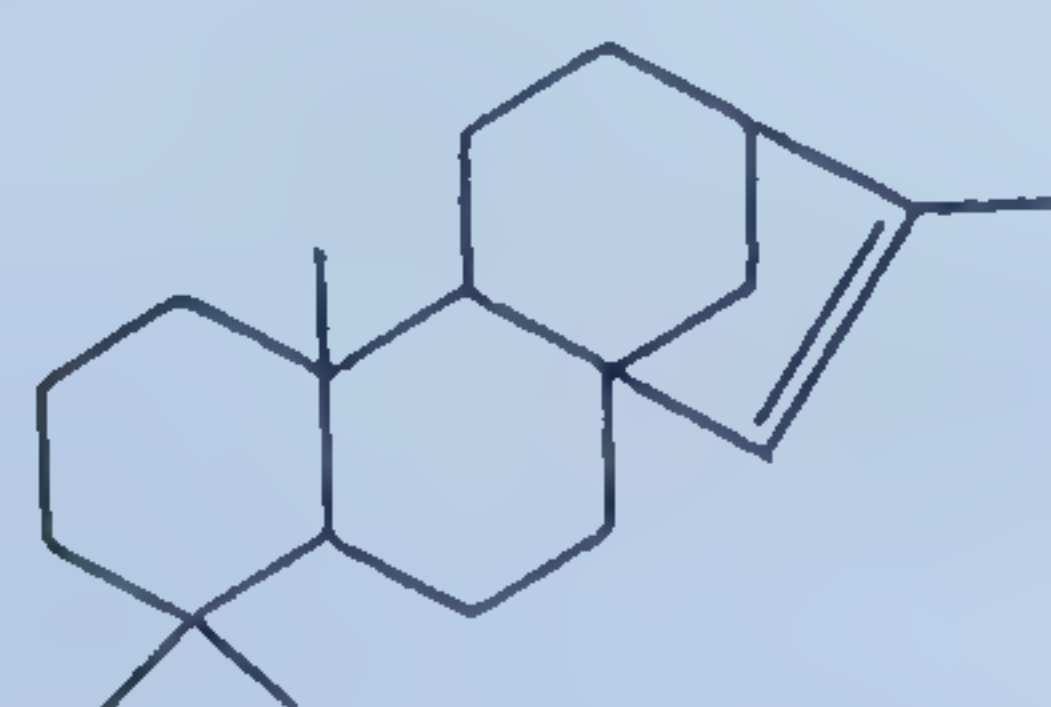
Fitocladenul și **izofitocladenul**, $C_{20}H_{32}$, masa mol. 272,46, compusi solizi cu p.t. 98°C respectiv 110,5...112°C, cu schelet de kauran având o dublă legătură *exo*-, respectiv *endo*-ciclică.



Rimuen



Fitocladen

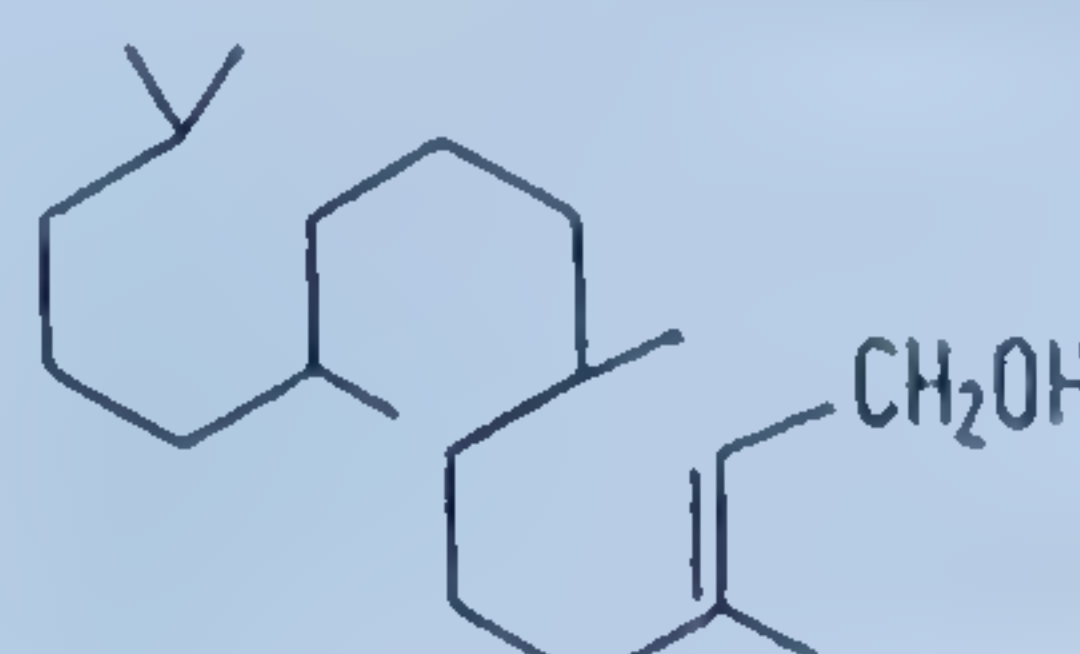


Izofitocladen

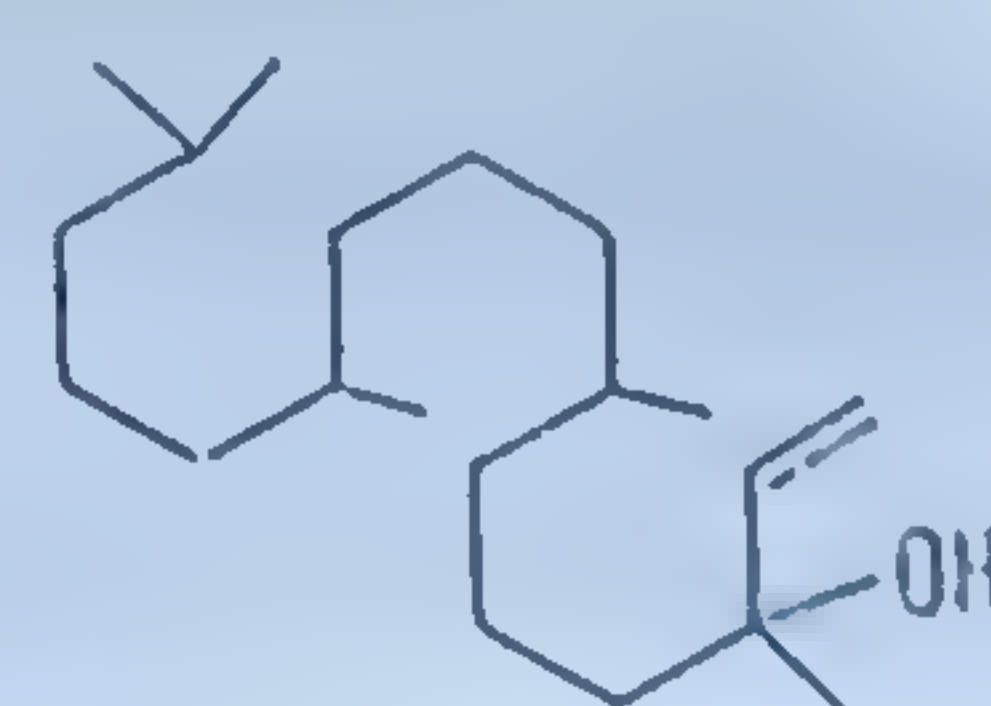
Alcooli și fenoli

— aciclici:

Fitolul, cel mai reprezentativ alcool din clasa d., este un compus aciclic, $C_{20}H_{30}O$, p.f. 145°C (0,03—0,04 torr). A fost izolat din clorofilă de Willstätter, în anul 1907. Fitolul intră în compoziția a două vitamine importante E și K (v. *Vitamine*). Structura sa a fost stabilită prin metode analitice și sintetice (v. *Fitol*). Prezența unei duble legături în moleculă face posibilă apariția unei izomerii de poziție. Alături de fitol a fost izolat *izo*-fitolul, compus cu aceeași formulă brută care diferă prin poziția dublei legături și a grupării hidroxil.

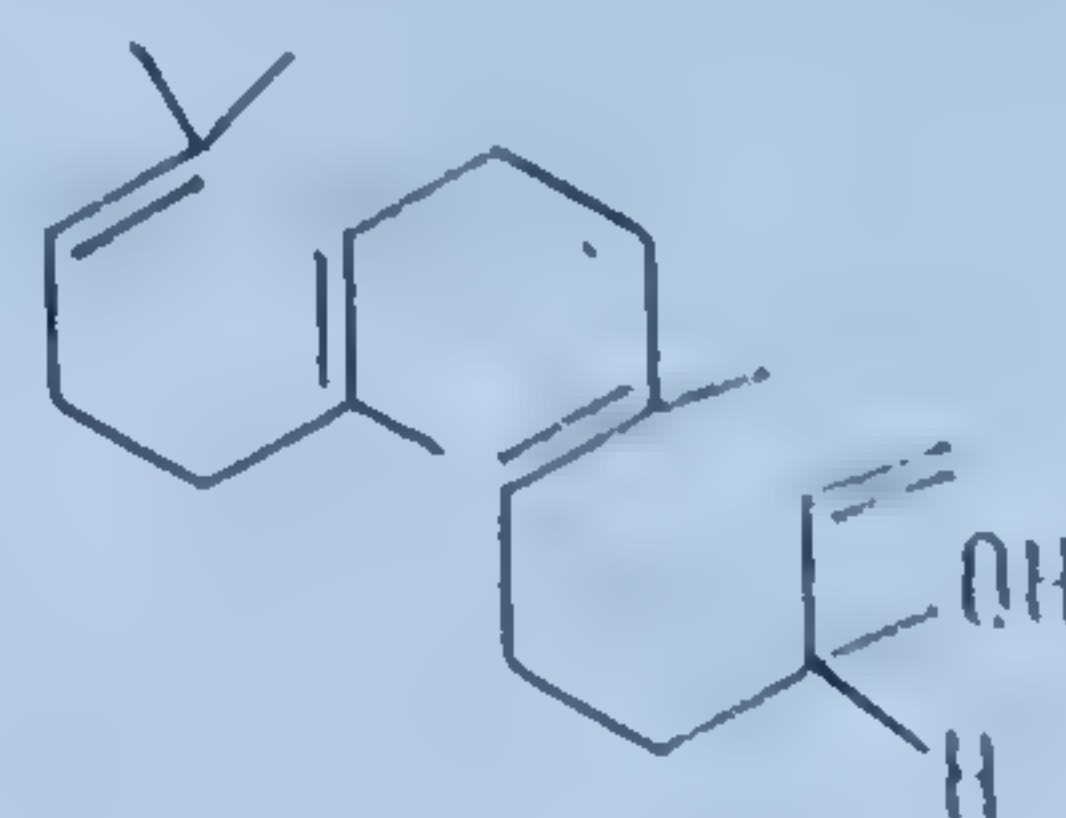


Fitol



izo-Fitol

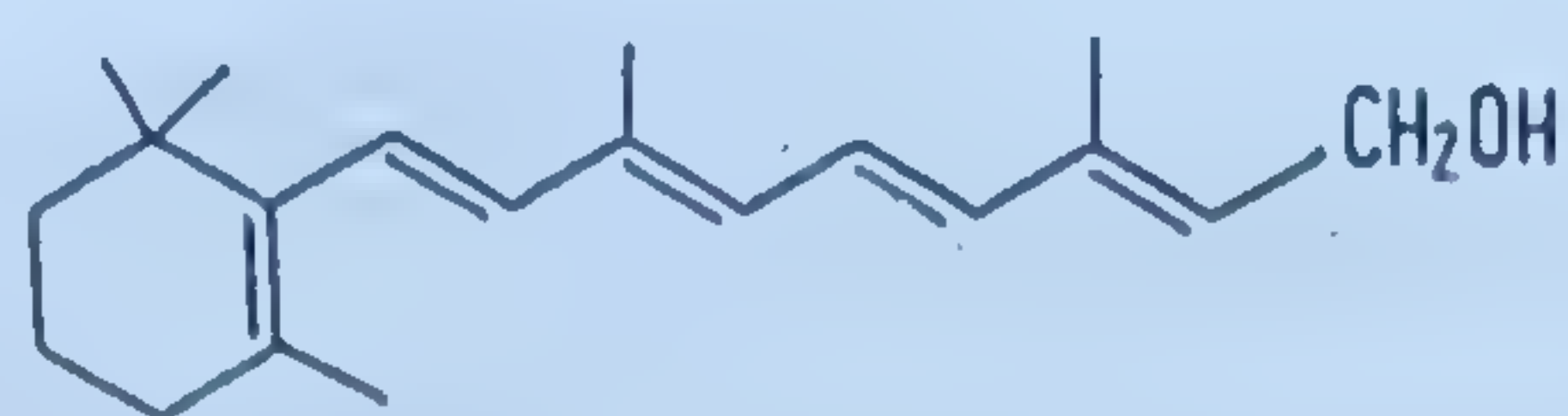
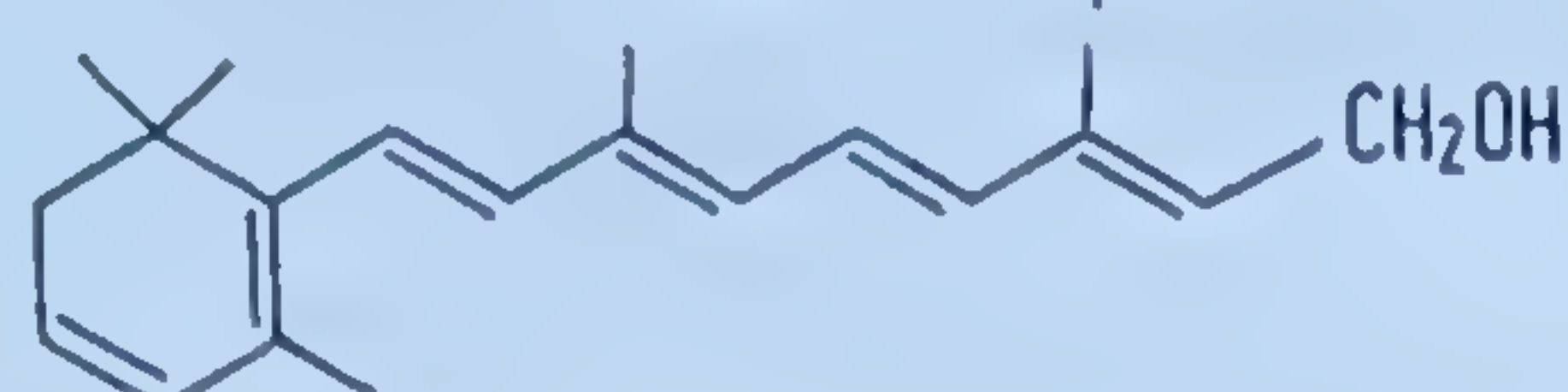
Un alt alcool aciclic este **geranillinaloolul**, $C_{20}H_{34}O$, masa mol. 290,47, izolat de Demole și Lederer din uleiul de iasomie, în anul 1958.



Geranillinalool

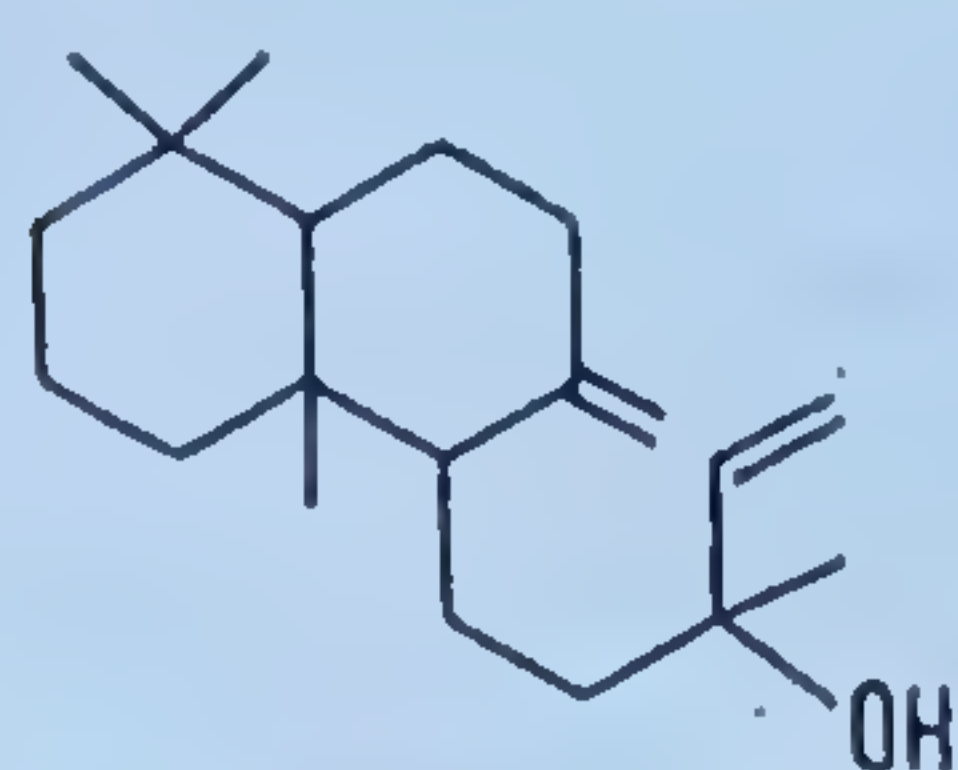
— monociclici:

Vitamina A₁, $C_{20}H_{30}O$, compus solid, de culoare galbenă, p.t. 63...64°C, a fost izolată în 1922 de Baxter și Robson. Este un alcool primar având un ciclu de șase atomi de carbon și o catenă laterală de tip polizopentenice. Înrudită cu structura, **vitamina A₂**, $C_{20}H_{28}O$, ulei galben, are cu o dublă legătură mai mult (v. și *Vitamine*).

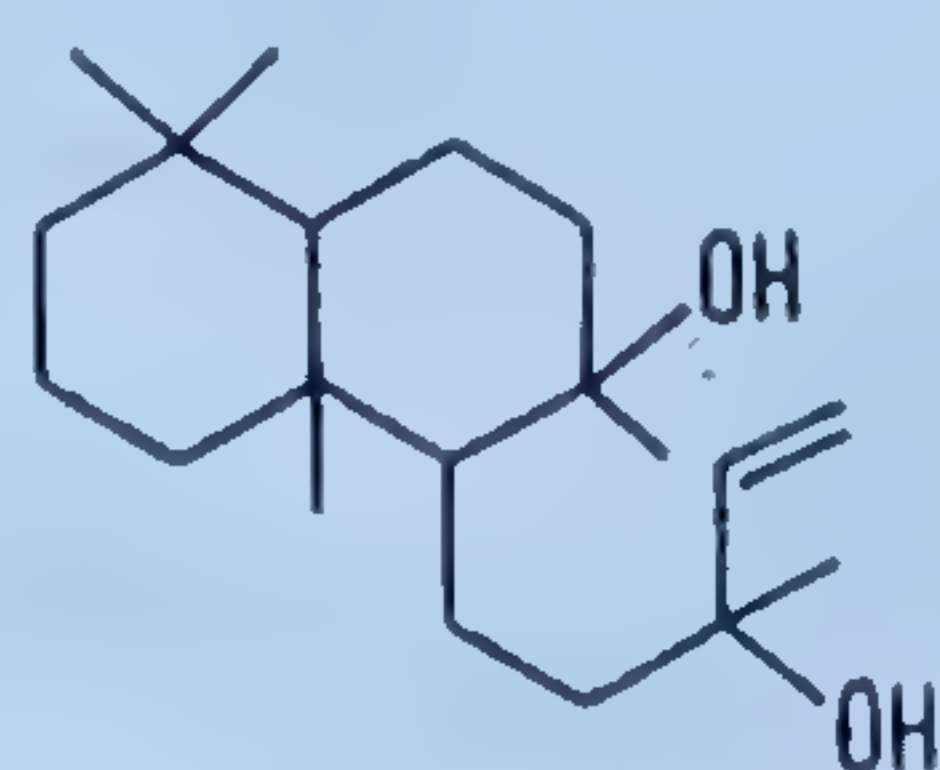
Vitamina A₁Vitamina A₂

— biciclici:

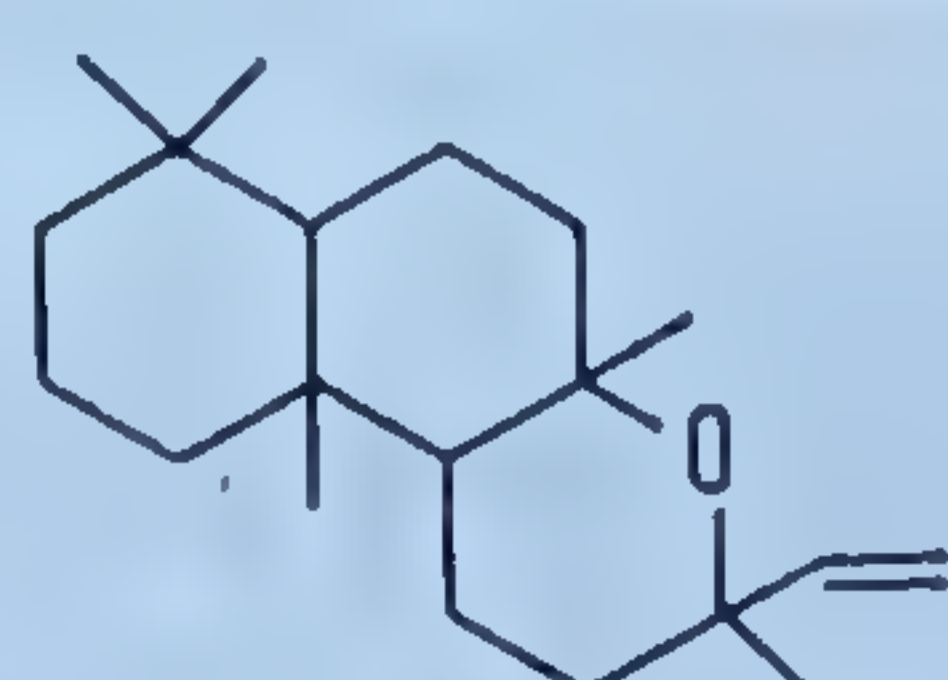
Manool, $C_{20}H_{34}O$, masa mol. 290,47, compus solid, p.t. 53°C, izolat de Hosking și Brand, în 1935, din uleiurile de pin, este un alcool terțiar, biciclic, cu două duble legături.



Manool



Sclareol

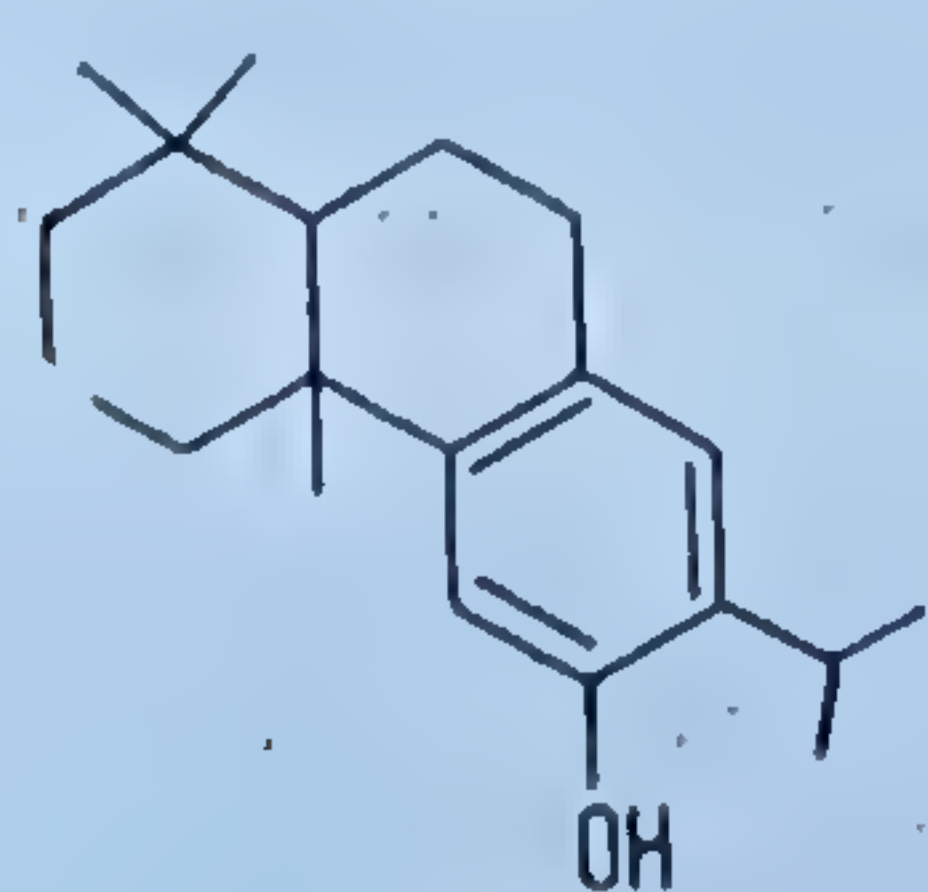


Manoioxid

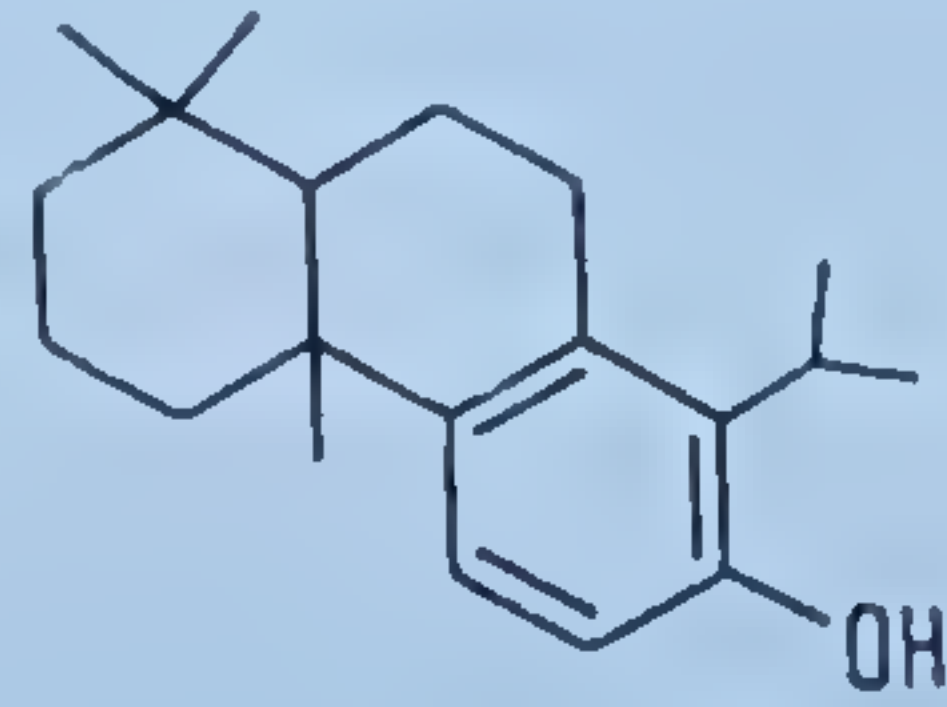
Prin adăugarea apei la *manool* rezultă un alt d., *sclareol*, $C_{20}H_{32}O_2$, masa mol. 308,49, solid, p.t. 105,5...106°C, izolat în anul 1928 de Volmar și Jermstad din uleiurile de pin. Prin eterificarea intramoleculară a *sclareolului* se obține *manoioxidul* $C_{20}H_{34}O$, d. ce intră de asemenea în compoziția uleiurilor de pin.

— policiclici:

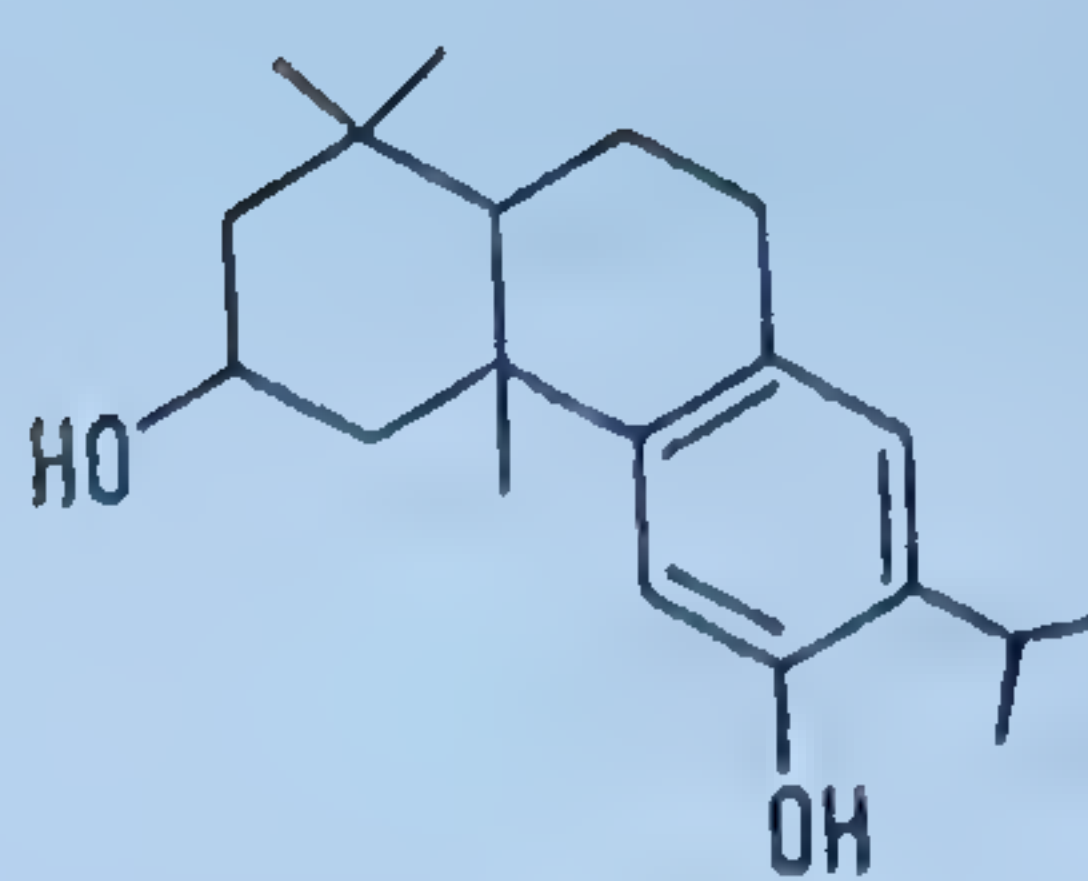
Feruginol, $C_{20}H_{30}O$, p.f. 175°C (0,3 torr), izolat de Brandt și Neubauer în anul 1939; *totarol*, $C_{20}H_{30}O$, p.t. 132°C, izolat de Easterfield și Mc Dovell în 1911; *hinkiol*, $C_{20}H_{30}O_2$, p. t. 234...235°C și *sugiol*, $C_{20}H_{28}O_2$, p.t. 283...284°C, compus având alături de grupa hidroxil și o grupă carbonil în moleculă.



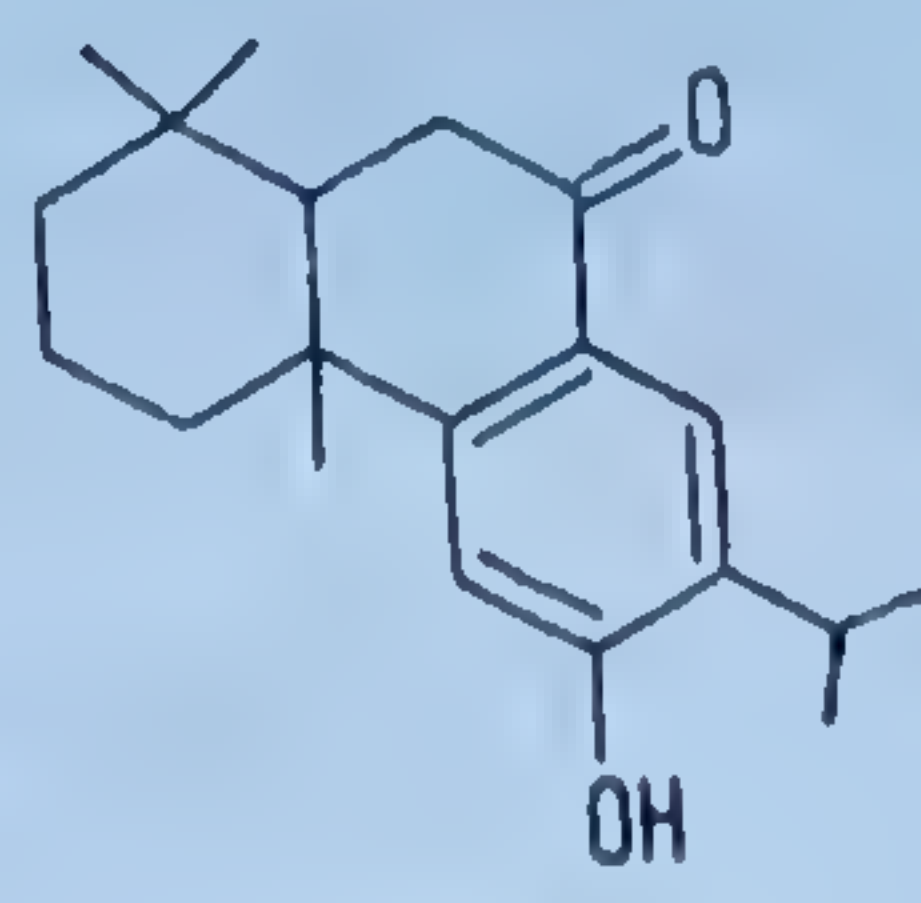
Feruginol



Totarol



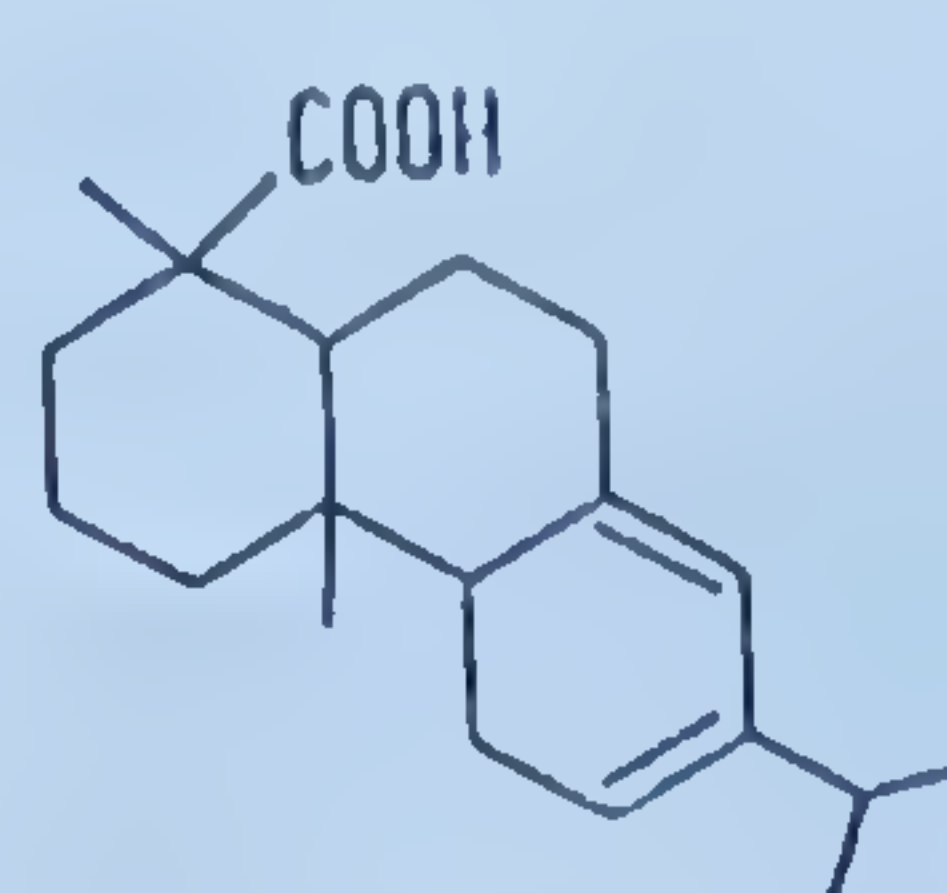
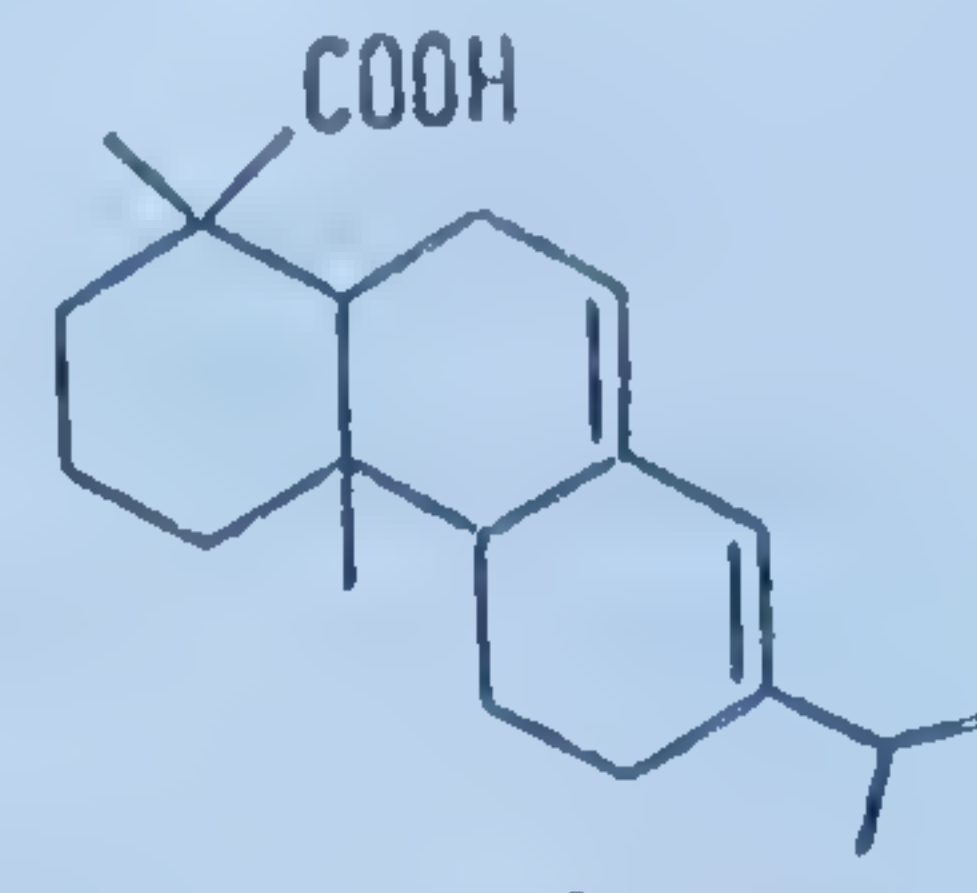
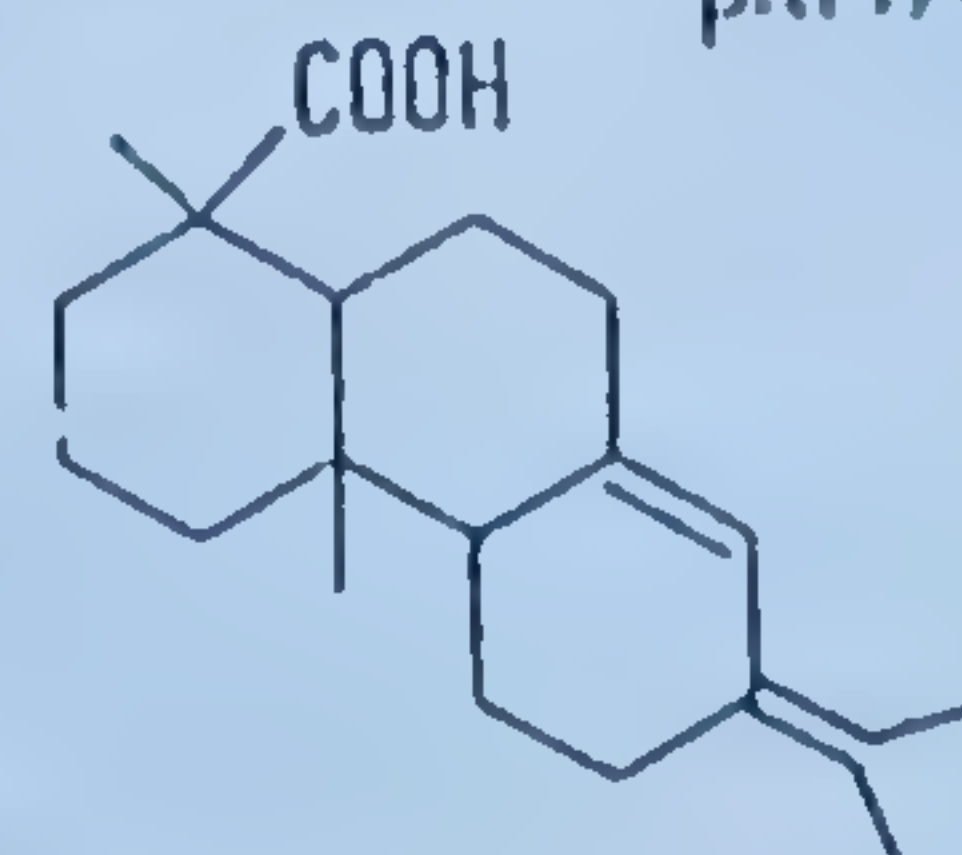
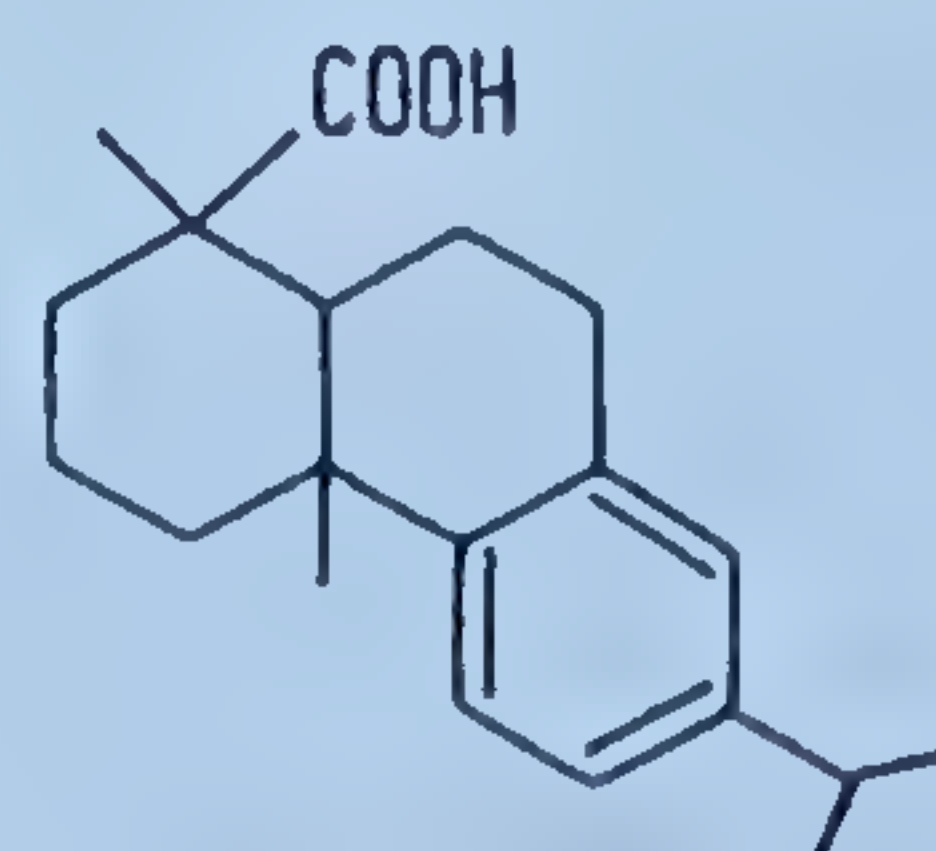
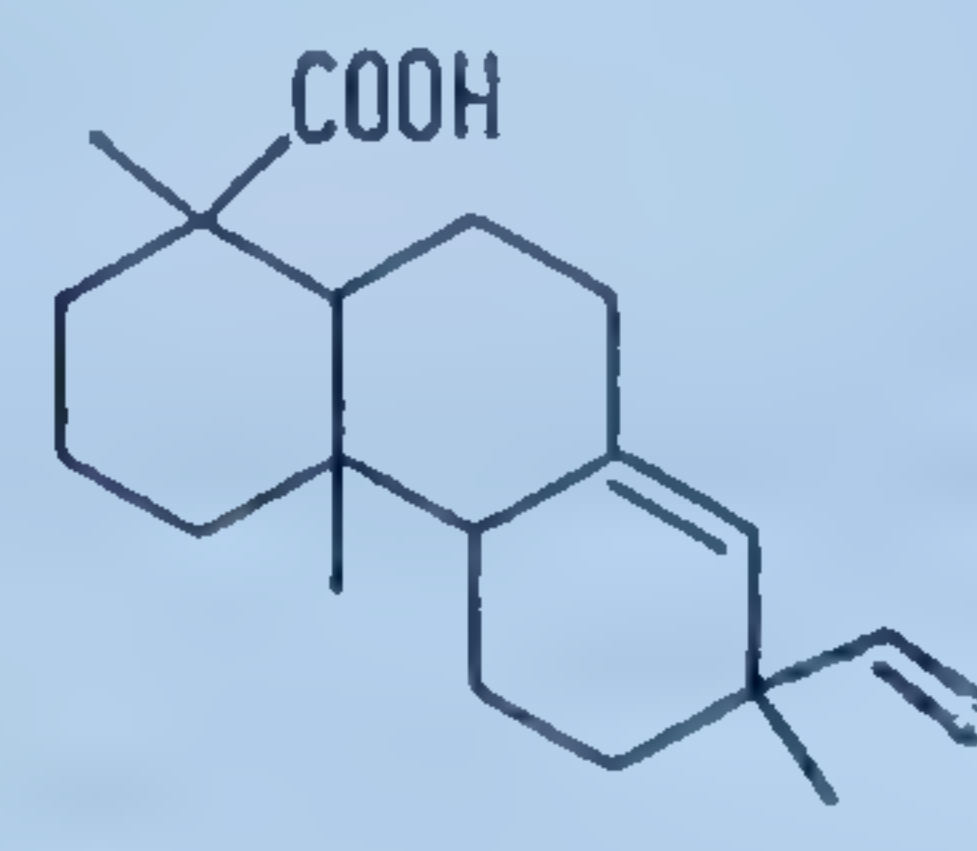
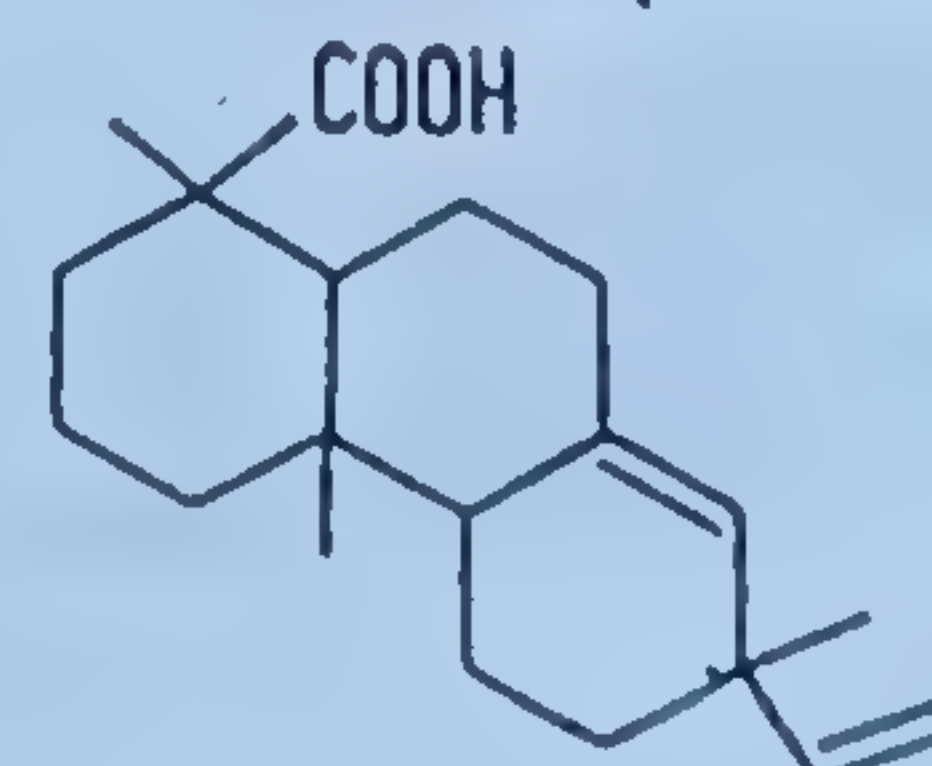
Hinkiol



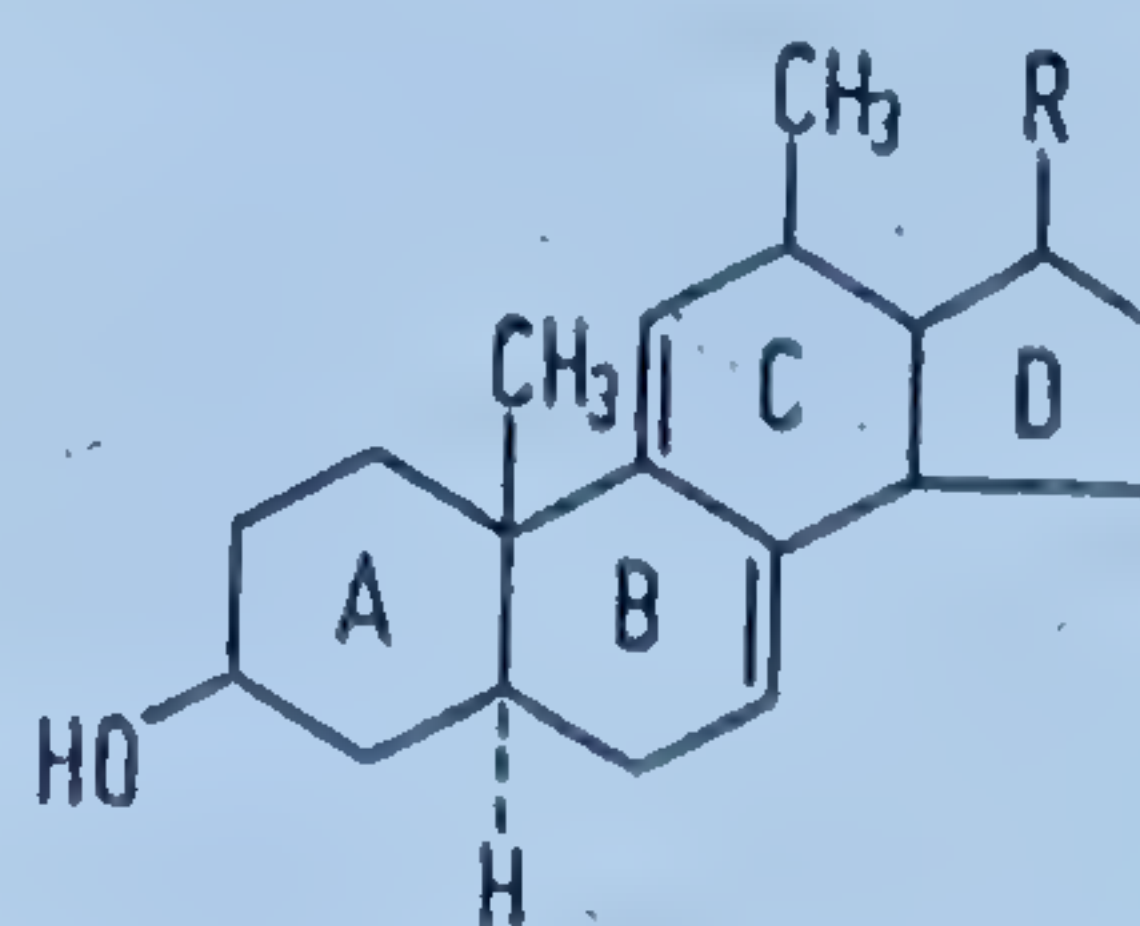
Sugiol

Acizi și derivați

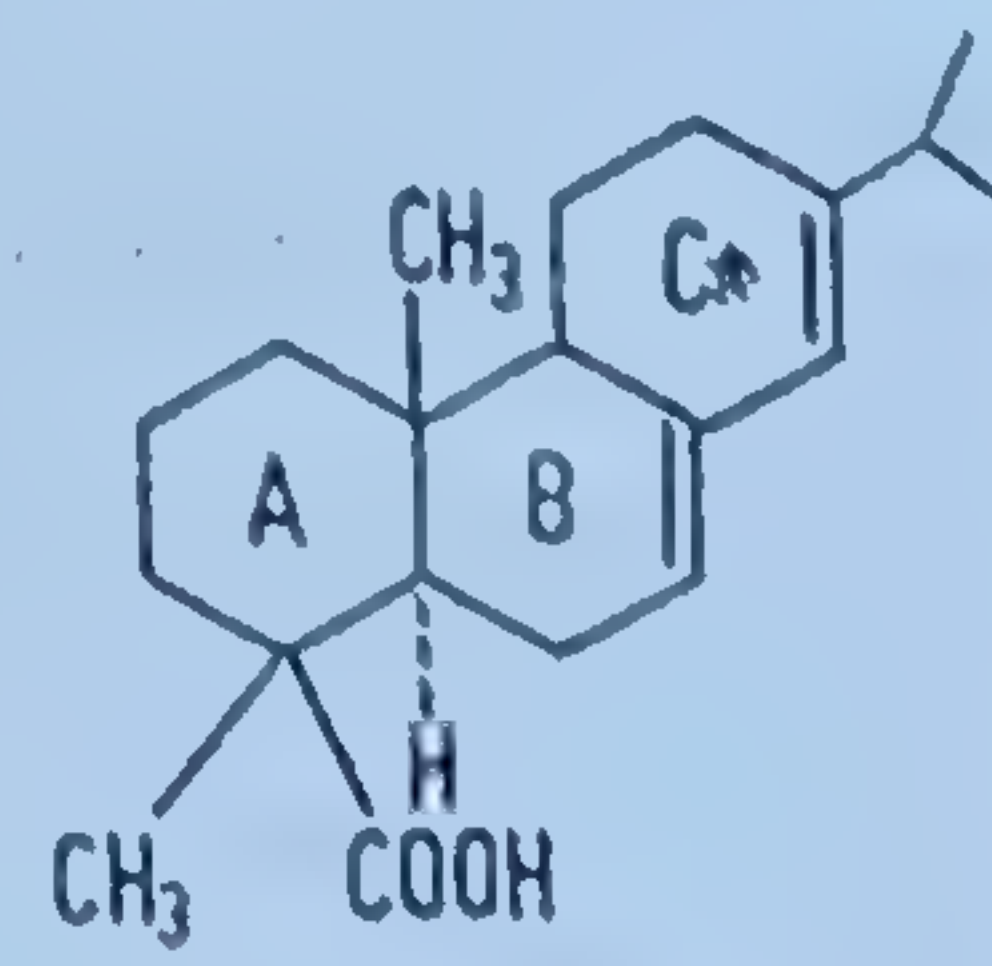
Acești compuși constituie majoritatea părții nevolatile a uleiurilor de conifere. În general, au fost izolați prin cristalizarea fracționată a sărurilor lor. Formula moleculară este $C_{20}H_{30}O_2$; compușii prezintă același schelet și au două duble legături. Acidul *dehidroabietic* are același schelet și un nucleu aromatic.

Levopimaric
p.t. 150...152°CAbietic
p.t. 170...174°CNeobietic
p.t. 167...169°CDehydroabietic
p.t. 218...219°CDextropimaric
p.t. 162...164°Cizo-Dextropimaric
p.t. 173...175°C

Este interesantă asemănarea structurală a acestor d. cu steroli.

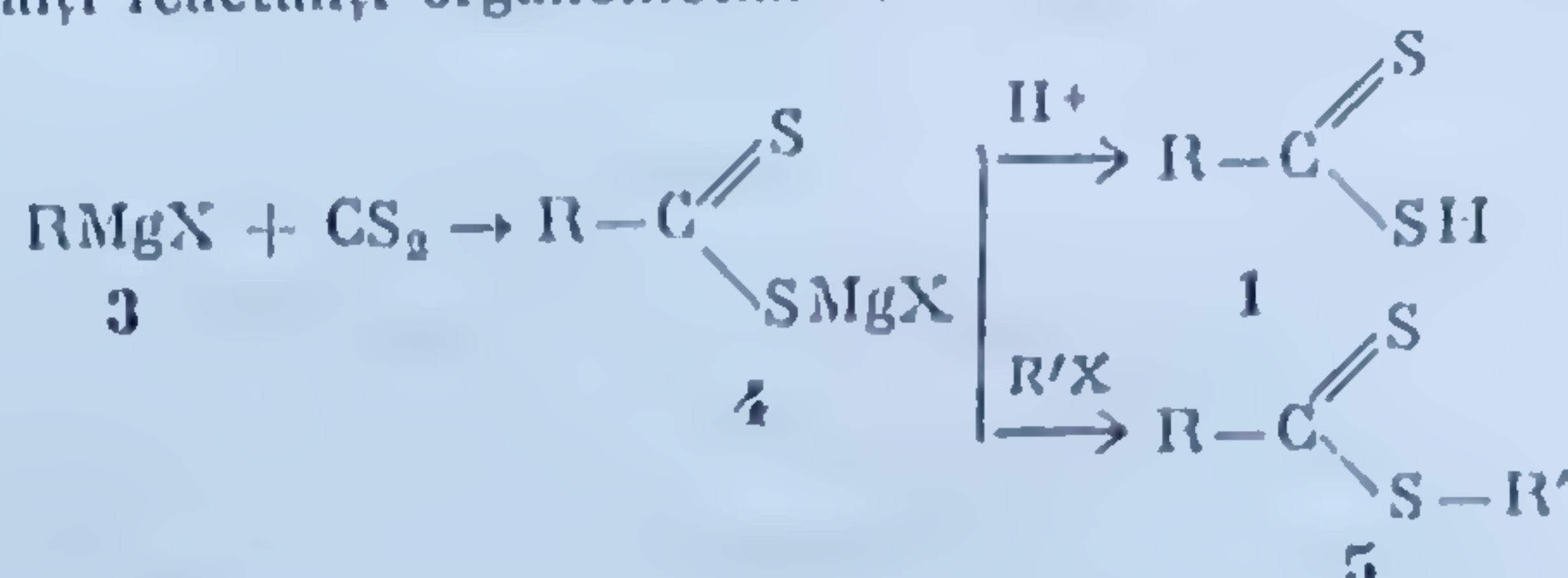


Ergosterol

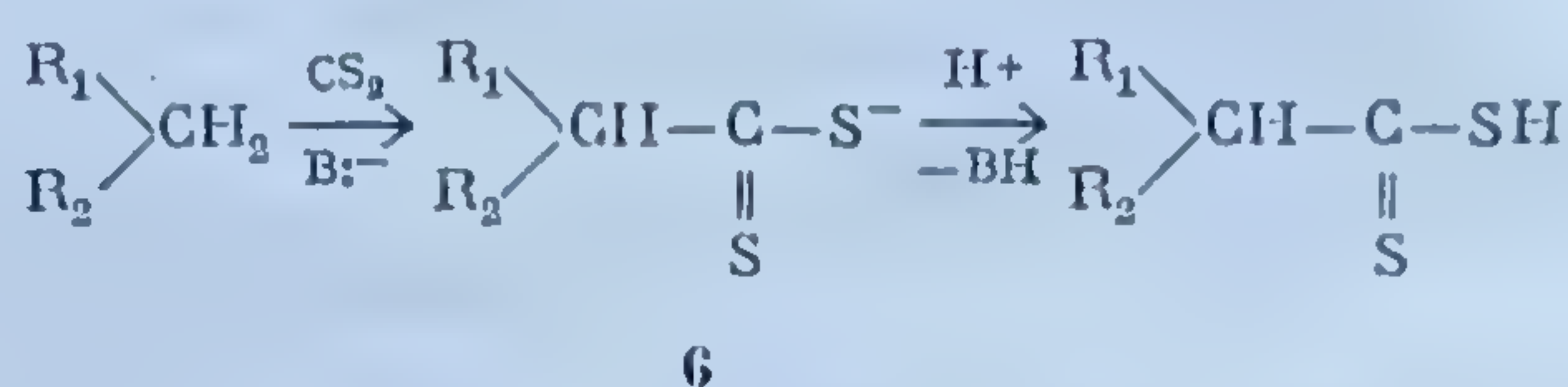


Acid abietic

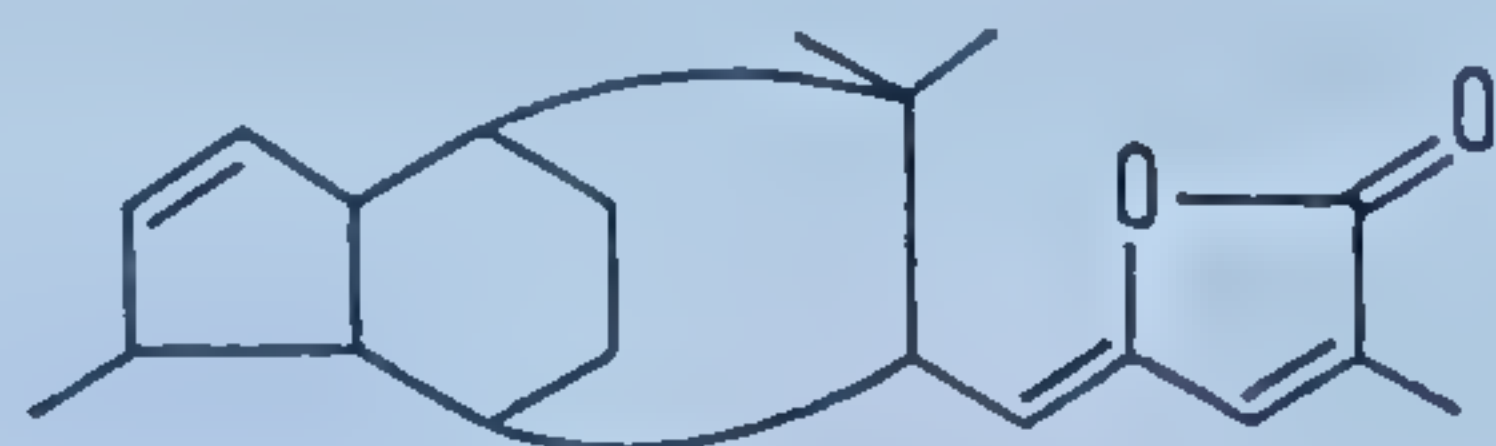
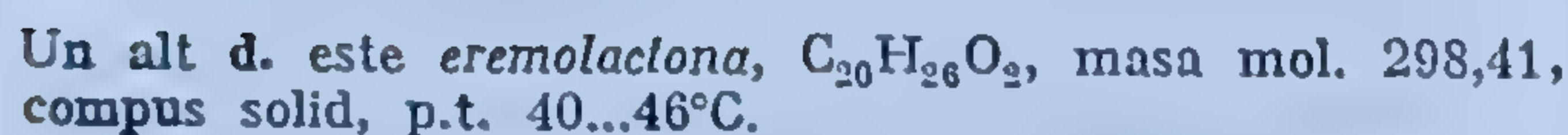
D. se obțin în principal prin reacția dintre sulfura de carbon și un reactiv nucleofil, ca de exemplu reactivi Grignard (3) sau alți reactivi organometalici :



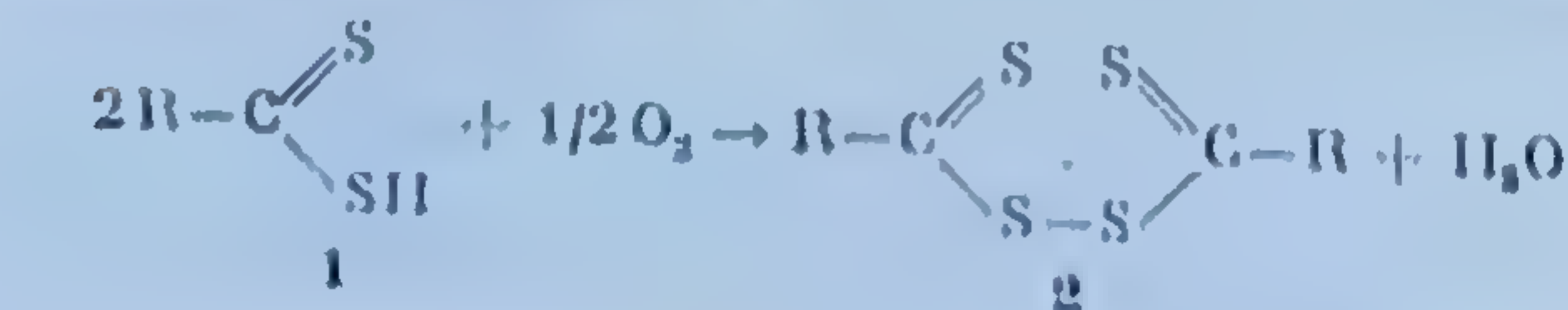
Prin hidroliza intermediarului 4 se obțin acizii 1; tratarea acestuia cu un derivat halogenat $R'X$ conduce la ditioesterii 5. În seria alifatică randamentele acestei reacții sînt mici. Reacțiile CS_2 cu carbanioni, provenind din compuși cu grupe metilen active (compuși carbonillei, lactone, β -cetoesteri, cianacetați, cianacetamide, dintril malonic și alți dintrili, nitrometani, sulfoxizi, sulfone), constituie alt mod de obținere a d. Principiul reacției este următorul:


$$1 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RCSNH}_2 + \text{H}_2\text{S}.$$
$$1 + \text{H}_2\text{N}-\text{NHCONH}_2 \rightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{NHCONH}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{S}$$
$$1 + \text{H}_2\text{NOH} \rightarrow \text{R}-\underset{\text{N}-\text{OH}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{SH} \rightarrow \text{RCH}=\text{N}-\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$$
$$\left[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{c} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{S} \end{array} \right] \text{Hg}$$

7


$$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$$

TIIOACIZI, acizi cu formula generală 1; derivă formal din acizii carboxilici, prin înlocuirea ambilor atomi de oxigen cu sulf. Acizii mai tari decât acizii carboxilici sau tionacizii corespunzători, d. sînt combinații izoabile, colorate uneori în galben-roșu, care se oxidentă rapid în aer, dînd tionedi-sulfuri 2;

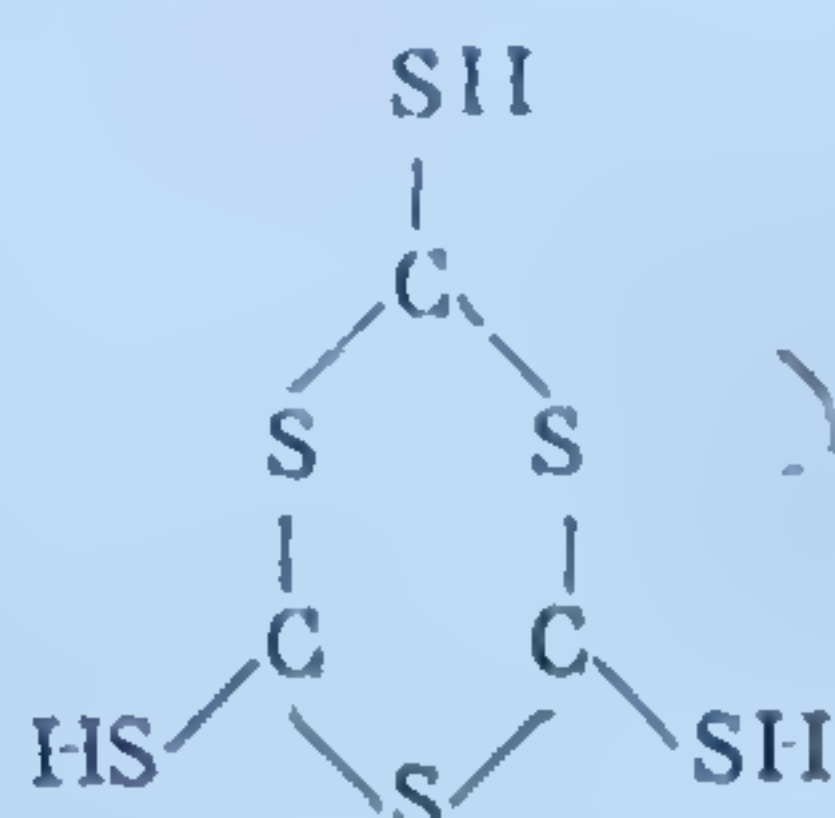


Reprezentanți mai importanți

Acidul ditioformic, CH_2S_2 , $\text{H}-\text{C}-\text{SH}$, masă mol. 78,



nu este stabil; există în formă monomerică în fază gazoasă sau în soluție, în concentrație foarte scăzută. Poate fi izolat numai sub forma trimerului său ciclic $pK_a = 2,7$ (în apă).

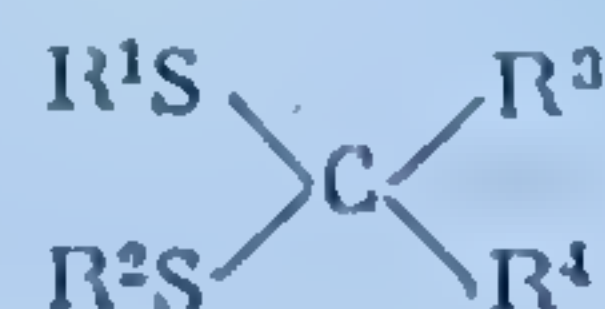


Acidul ditioacetic, CH_3CSSH , $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2$, masă mol. 92, ulei roșu cu miros de mercaptan, sulfură de etil și acid acetic în același timp, p.f.₈₅ 66°C, p.f.₁₅ 37°C; d_4^{20} 1,24, solubil în solvenți organici obișnuiți, insolubil în apă la rece; pK_a la 25°C = 2,55 (în apă); antrenabil cu vapori de apă. Dislocuiește acizii formic și acetic din combinațiile lor. Pigmentează pielea în negru; colorează hîrtia și alte substanțe organice în roșu-gălbui. Ditioații de K, Na, Ba, Ca, Mg și Al sînt solubili în apă. Sărurile cu metale grele dau precipitate intens colorate. Se obține din CH_3MgI peste care se picură la rece CS_2 ; după acidulare cu HCl se izolează acidul. Se mai poate prepara din CH_3COOH și P_2S_5 (randament 45%). La tratarea acidului ditioacetic cu fenilizocianat ($\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$) sau cu fenilzotiocianat ($\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$) se formează tioacetanilida. Cu aminoprusiat de sodiu, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2]$, în apă, dă o colorație roșu-violet. Anhidrida acidului ditioacetic, $\text{CH}_3\text{CS}-\text{S}-\text{CSCH}_3$, se obține din clorură sau bromură de acetyl și H_2S lichid, la temperatura camerei. Este o substanță solidă, cristalină, cu p.t. 225°C, ușor solubilă în majoritatea solvenților organici uzuali și insolubilă în apă.

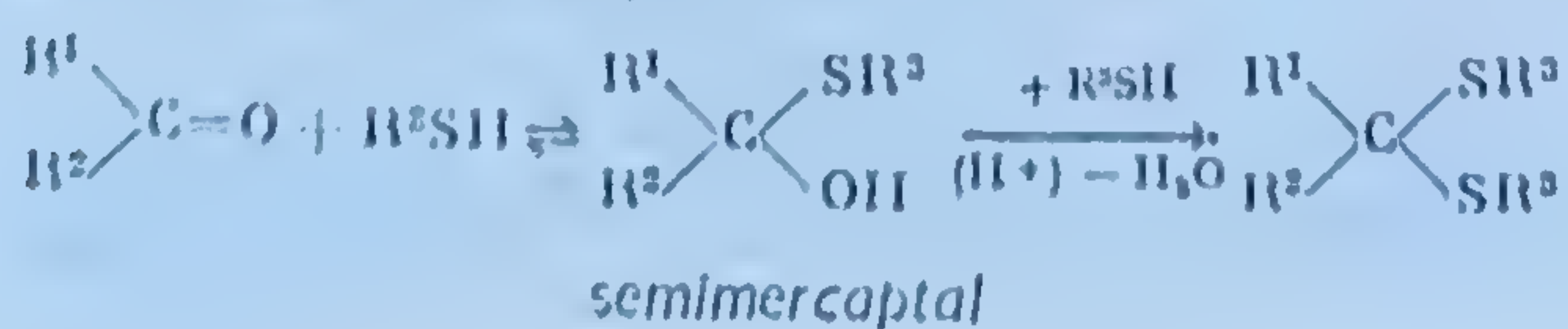
Sin. Acizi carboditionici, Acizi ditiocarboxidici

Bibl.: Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, vol. IX, p. 747, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1955; Reid, E. E., *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur Compounds*, vol. 4, Chem. Publ. Comp., New York, 1962; Janssen, M. T., *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, edit. S. Patai, p. 746, Interscience Publishers, New York, 1969.

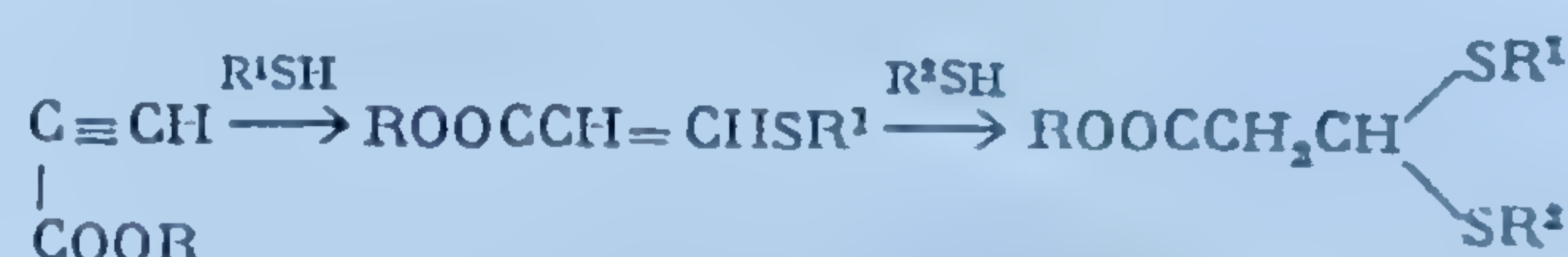
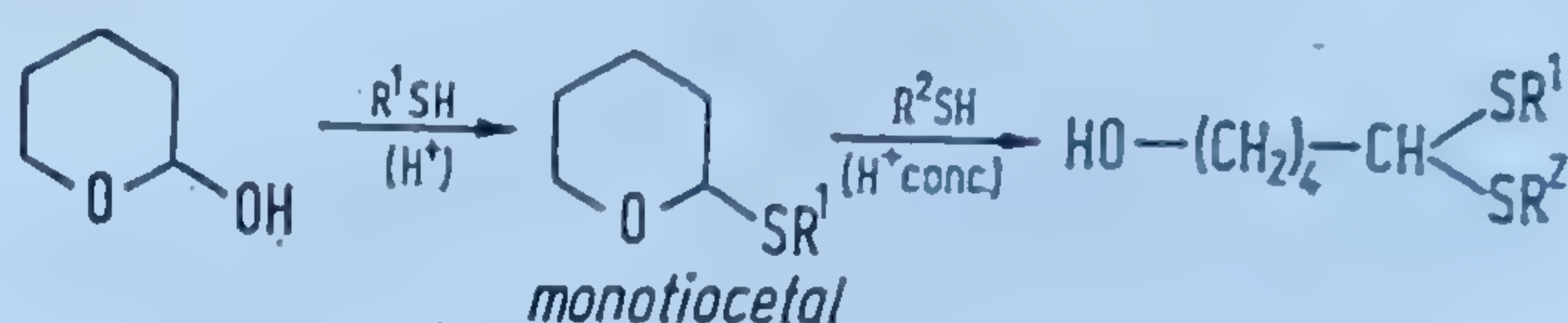
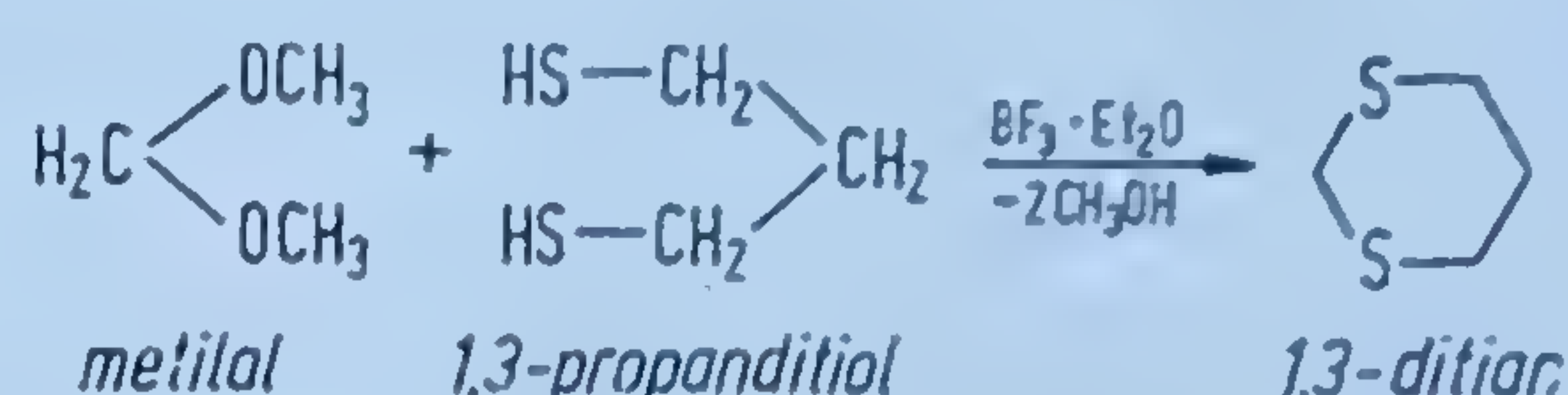
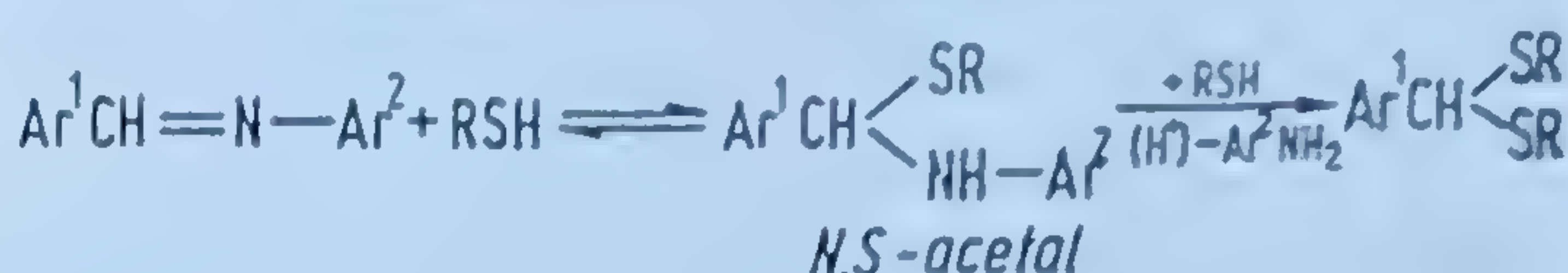
DITIOETALI, compuși organici avînd doi atomi de sulf legați covalent de același atom de carbon provenit dintr-o grupare carbonil cetonică (R^1 și R^2 diferiți de H):



Derivații similari proveniți din aldehide (R^1 și/sau $\text{R}^2 = \text{H}$) se numesc *ditioacetali*. Datorită proprietăților asemănătoare și metodelor comune de obținere, nu se va face distincție între *ditioetali* (denumiți și *mercaptoli*) și *ditioacetali* (denumiți și *mercaptali*). În ultimii ani, chimia d. s-a dezvoltat amplu, acești compuși avînd mai multe utilizări în sinteza organică decât analogii cu azot sau oxigen. Compușii similari oxigenați, acetali și cetali (v. *Acetali, Cetali*), sînt utilizați, în special, ca grupări protectoare ale grupelor carbonil ($>\text{C}=\text{O}$). Obținere. Se prepară d. prin reacția compușilor carbonilici cu tioli în exces pentru deplasarea echilibrului. Prezența catalizatorilor acizi favorizează reacția care, de obicei, se efectuează în absența aerului, sub azot:



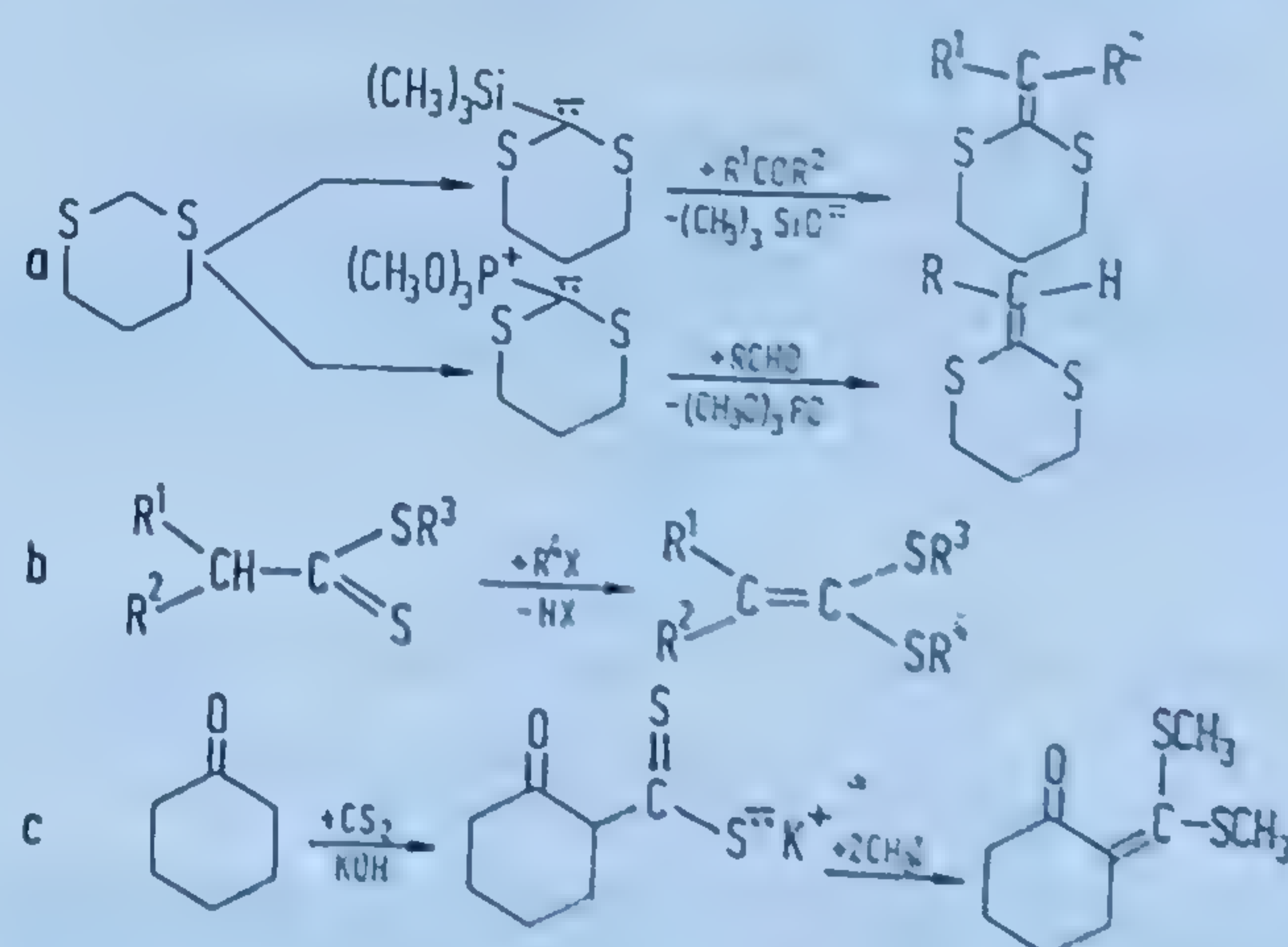
În locul compușilor carbonilici pot fi folosiți sintoni echivalenți (compuși 1,1-difuncționali ca *gem*-dihaloderivații, acetali, cetali; derivați vinilici, cetenici sau acetilenici; imine; etc.), cîteva exemple fiind următoarele:



sulfură-β-acrilică

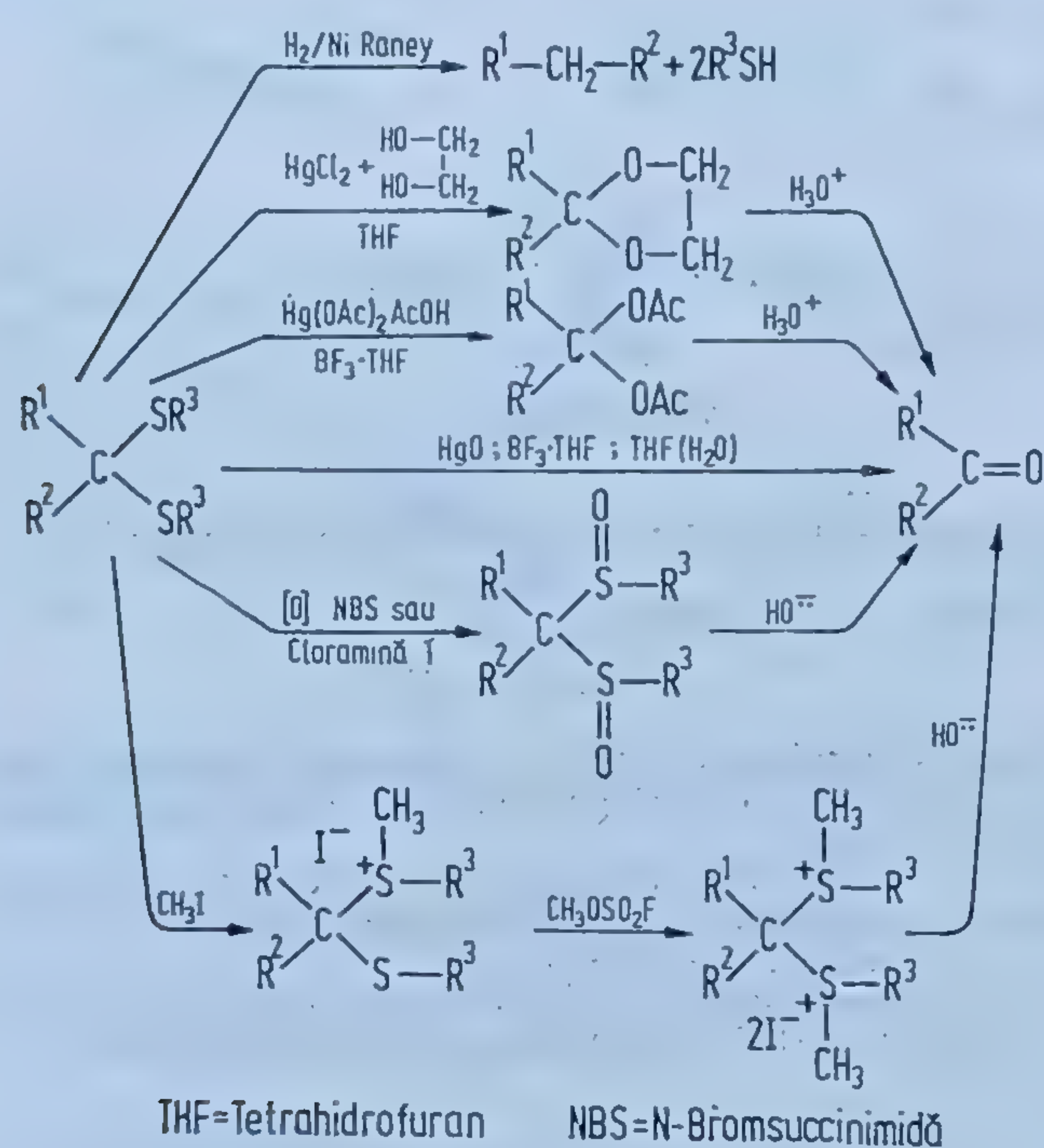
Compuși valoroși sintetic sînt și d. cetenici care posedă o legătură dublă, fiind formal derivați ai cetenelor (v. *Cetene*). Aceștia se obțin:

- a — din d. simpli prin formarea de anioni activați sau de ilide, urmată de condensare cu compuși carbonilici;
- b — prin alchilarea *ditioesterilor*;
- c — prin condensarea compușilor cu grupări metilen active cu sulfură de carbon în mediu bazic, urmată de alchilare:



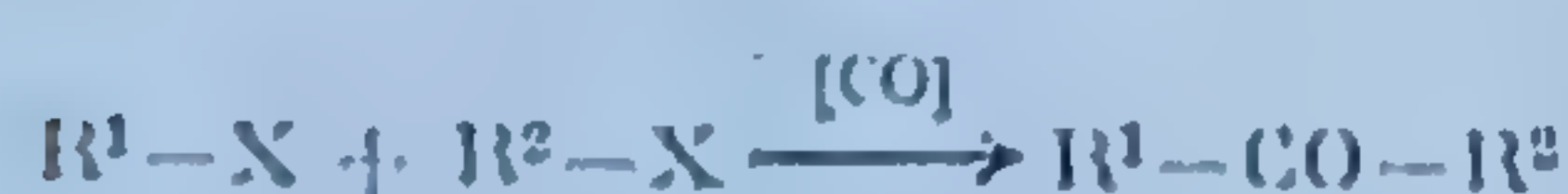
Proprietăți chimice. Utilitatea sintetică a d. derivă pe de o parte din reactivitatea mărită a atomului de carbon central, acesta putînd fi ușor derivatizat, și, pe de altă parte, din posibilitățile variate de a îndepărta atomii de sulf din compușii derivatizați. Aceste proprietăți fac ca d. să fie uzual folosiți și pentru protejarea grupărilor carbonil. Aprecierea unei grupări protectoare se face după următoarele criterii: a) cît de

eficace, ușoare și blinde sînt metodele de introducere în moleculă a grupei în *etapa de protejare*; b) stabilitatea grupării protectoare față de anumiți reactanți necesari funcționalizării altei părți a moleculei în *etapa de reacție*, și c) eficacitatea și ușurința metodelor de îndepărtare a grupei în *etapa de deprotejare*, după efectuarea funcționalizării dorite. Principalele avantaje oferite de **d.** în protejarea grupărilor carbonil față de analogii oxigenați (acetali sau cetali) sînt stabilitatea mult mai mare față de acizi și deprotejare ușoară reductivă fie prin hidrogenare pe catalizator Ni-Raney, fie cu hidrură de litiu și aluminiu activată de CuCl_2 sau ZnCl_2 , fie prin hidrazinoliză. Schema I rezumă posibilitățile de îndepărtare a grupelor conținînd sulf din **d.** Se observă că desulfurizarea poate fi făcută nu numai *reductiv*, ci și prin alte metode cum ar fi: *oxidativ* prin intermediul sulfonelor; în *mediu acid* în prezența sărurilor mercurice; în *mediu bazic* prin intermediul sărurilor de sulfoniu.

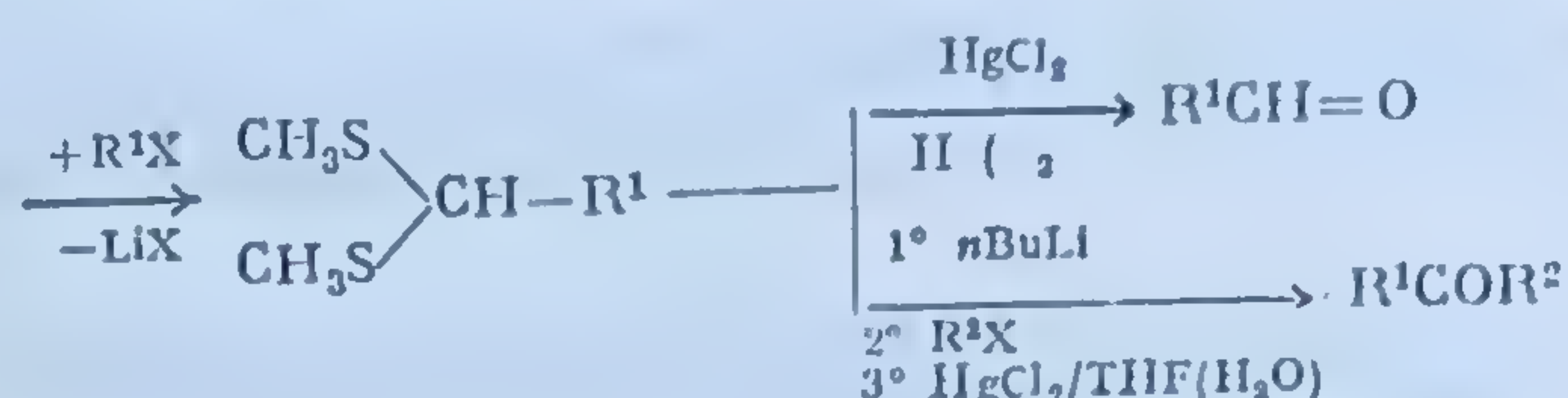
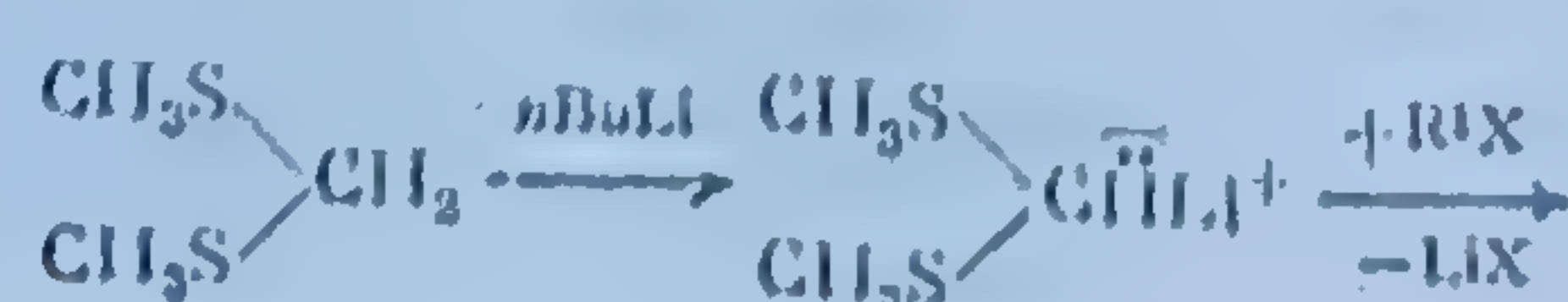


Schema I. Desulfurizarea ditiocetalilor.

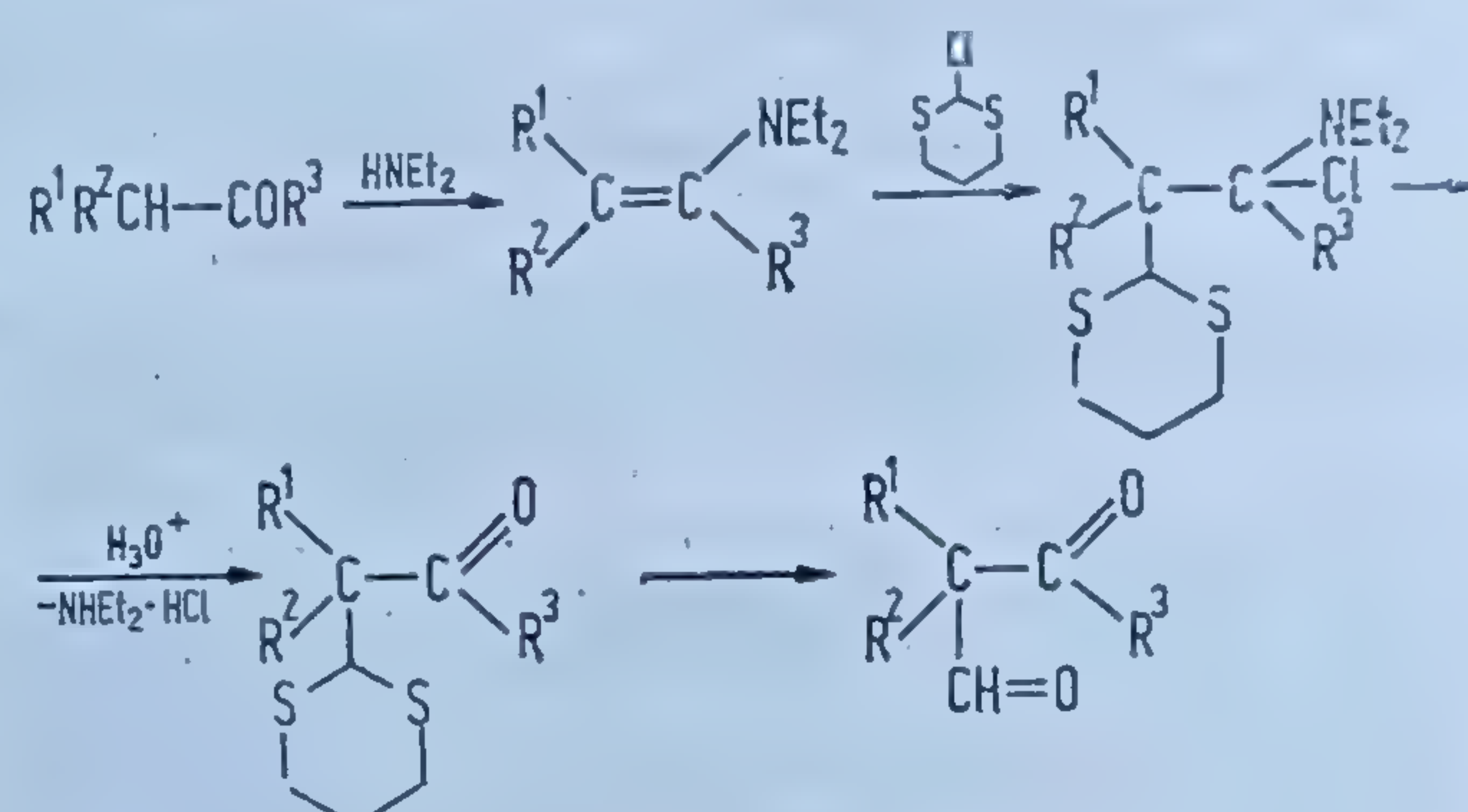
Pe lângă utilitatea ca grupare protectoare, **d.** proveniți din aldehide (și în special din aldehida formică) sînt folosiți în sinteze organice drept sintoni echivalenți cu un cation formil (inexistent) sau cu un cation de monoxid de carbon, deoarece **d.** facilitează conversii de tipul:



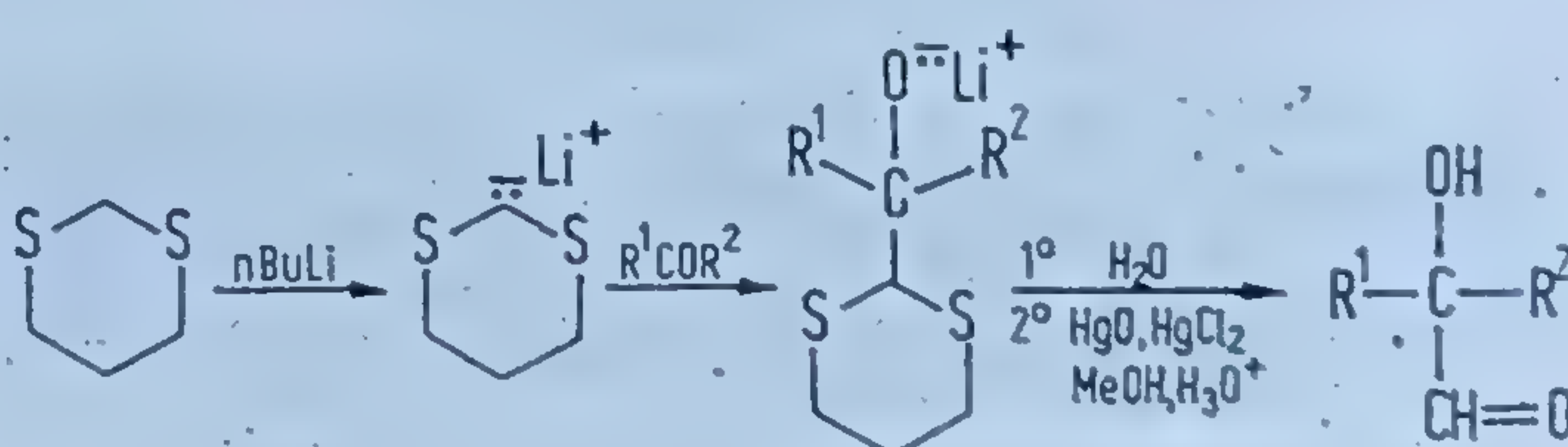
Acste sinteze se bazează pe formarea de carbanioni prin tratarea **d.** cu baze tari, datorită acidității protonilor din poziția α de către cei doi atomi de sulf. Carbanionii pot fi mono- sau di-alcilați, într-o singură etapă sau în două etape, fapt ce oferă diversitate metodelor:



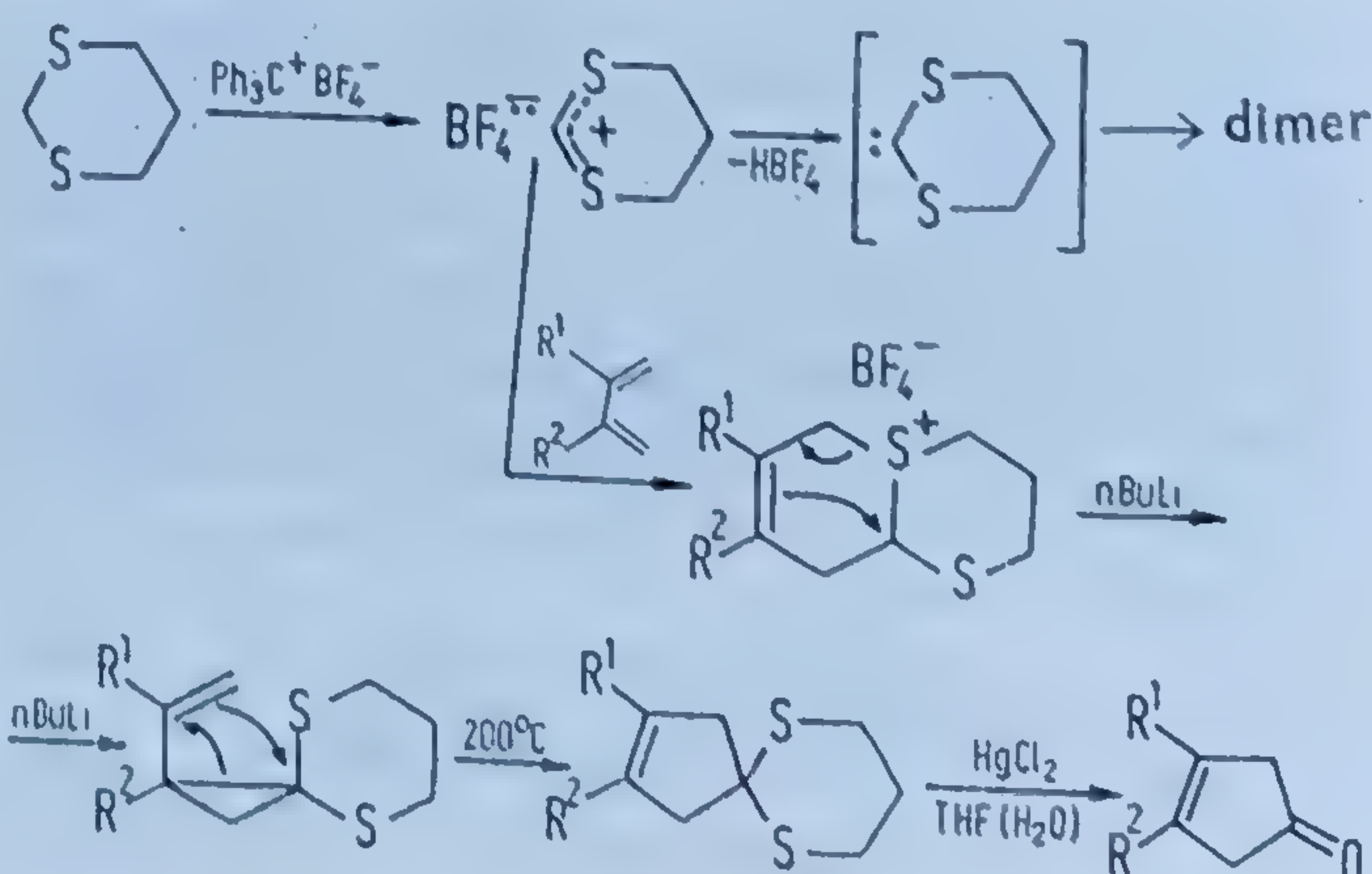
Se observă că prin intermediul **d.**, polaritatea grupării carbonil care, de obicei, suferă aditii nucleofile, a fost inversată (în l. germană *umpolung*) reușindu-se la carbon reacții cu agenți electrofili ($\text{R}^1\oplus$, $\text{R}^2\oplus$). Secvența de reacții prezentată constituie astfel varianta electrofilă a reacțiilor compușilor carbonilici cu derivați organometalici (reactivi Grignard, compuși organo-litici, cupro-litici, organo-cadmici etc.). **D.** pot fi clorurați în poziția α cu N-clorsuccinimidă (NCS). Clor-derivații obținuți reacționează cu enamine, enoleteri etc. obținându-se după deprotejare compuși β -dicarbonilici (v. și Dicarbonilici, compuși ~):



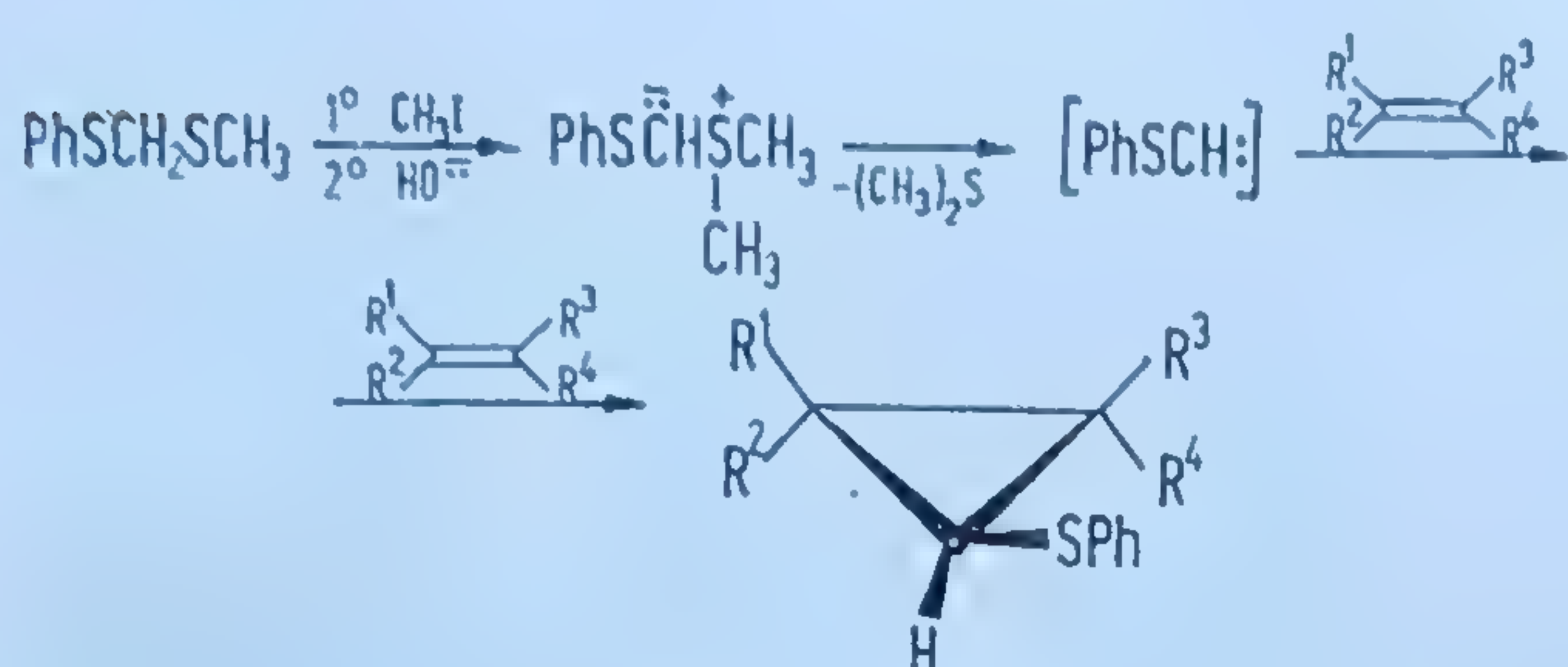
Carbanionii **d.** pot participa ca agenți nucleofili în diverse sinteze; de exemplu prin aditie la compuși carbonilici rezultă α -hidroxi-aldehide:



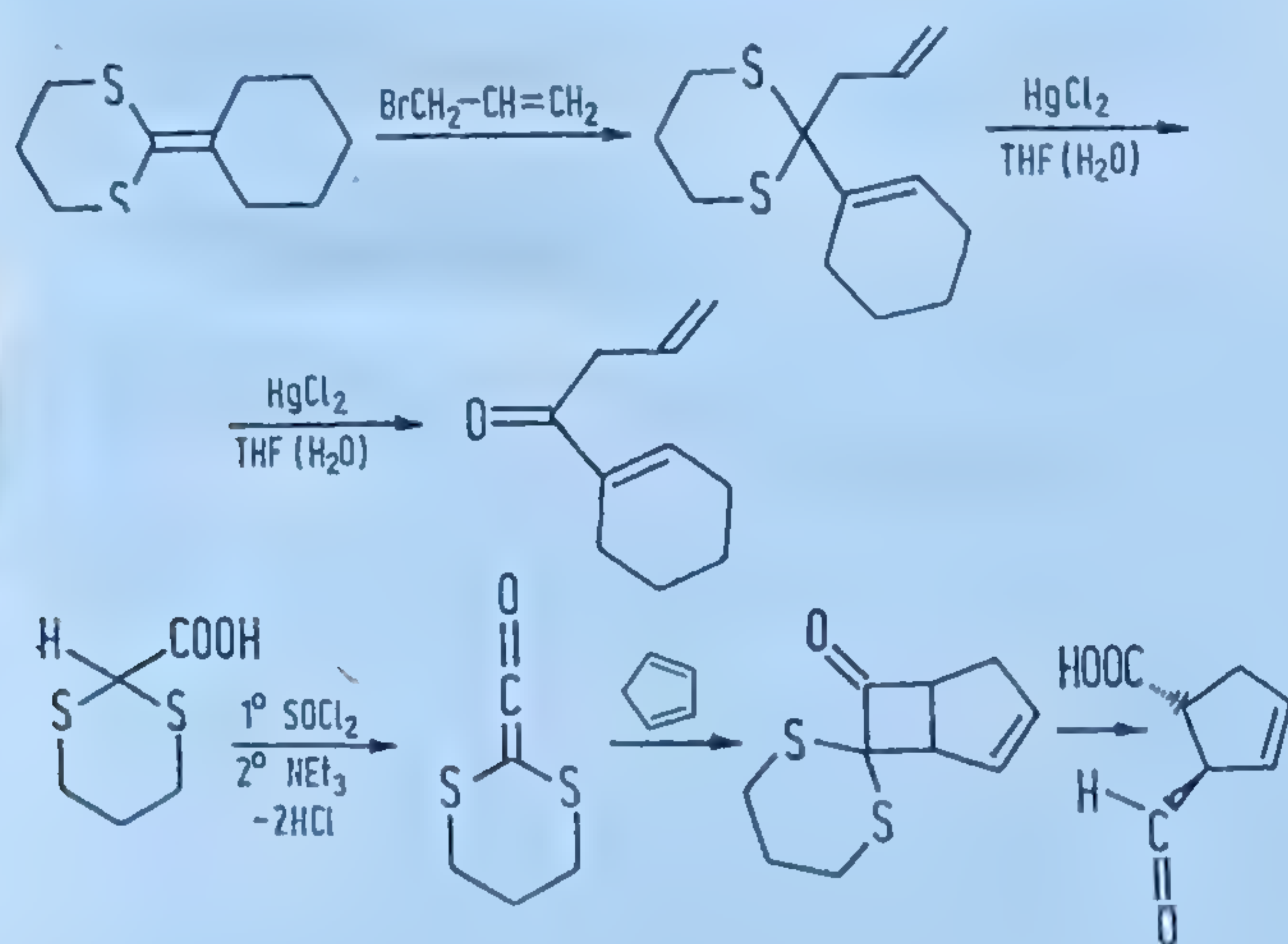
Prin tratarea 1,3-ditianului sau a celui mai simplu **d.**, $\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{SCH}_3$, cu tetrafluoroborat de tritil, se generează o ditiocarbenă care poate fi captată cu diene în vederea sintezei unor ciclopentenone. În absența agenților de captare, ditiocarbenă dimerizează:



Sărurile de sulfoniu obținute prin alchilarea d. trec ușor în ilide, care, la rindul lor, generează carbene capabile de a ciclopropauna duble legături:



D. cetenici sint folosiți în reacții de alchilare (în acest caz alchilarea are loc la carbon), adiiții Michael la compuși carbonilici α,β -nesaturați, sinteze dien, după cum ilustrează următoarele exemple:



Sin. Mercaptoli

DITIOCIAN, $(\text{SCN})_2$, pseudohalogen ale cărui proprietăți pot fi situate între proprietățile bromului și ale iodului. Structura moleculei este liniară, cu legături covalente:



Se prepară tratând tiocianații de plumb, argint sau mercur cu brom sau iod, în mediu de sulfură de carbon sau eter absolut, ori prin descompunerea la cald a $\text{Pb}(\text{SCN})_4$:



În condiții normale se prezintă sub forma unui lichid galben, care cristalizează la -70°C . Fiind un compus nestabil ($\Delta H_f = 311,07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), polimerizează rapid trecând în *paratiocian* $(\text{SCN})_n$, substanță solidă, colorată în roșu. Această tendință se manifestă chiar și în soluții, existând ca dimer în cele diluate și polimer în cele concentrate. Apa îl descompune hidrolitic cu formare de SCN^- și NCSO^- :

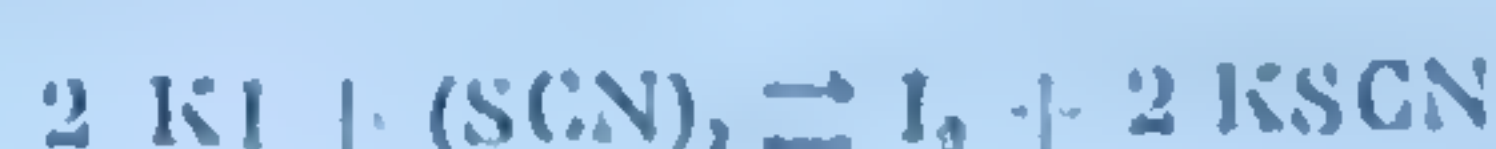


Are proprietăți oxidante, dizolvând metalele, chiar și argint, aur sau mercur, în mediu de solvenți organici. Se comportă

ca un pseudohalogen, putând fi titrat cu tiosulfat de sodiu întocmai ca iodul:



Este deplasat din tiocianuri, de către clor și brom, iar la rindul său oxidenază iodul din ioduri:

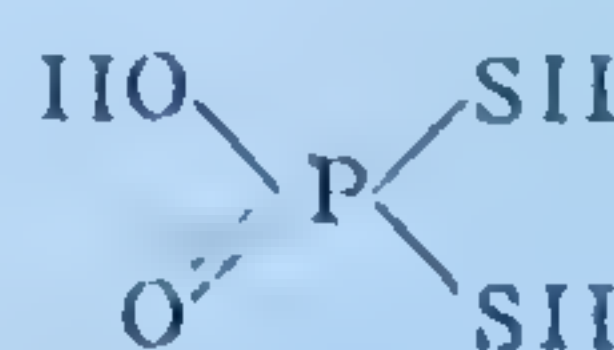


Ionul SCN^- precipită ionul de Ag^+ sub forma unui precipitat alb, greu solubil în AgSCN . Întocmai ca și halogenii, adătează la compușii organici nesaturați, cum sînt olefinele:

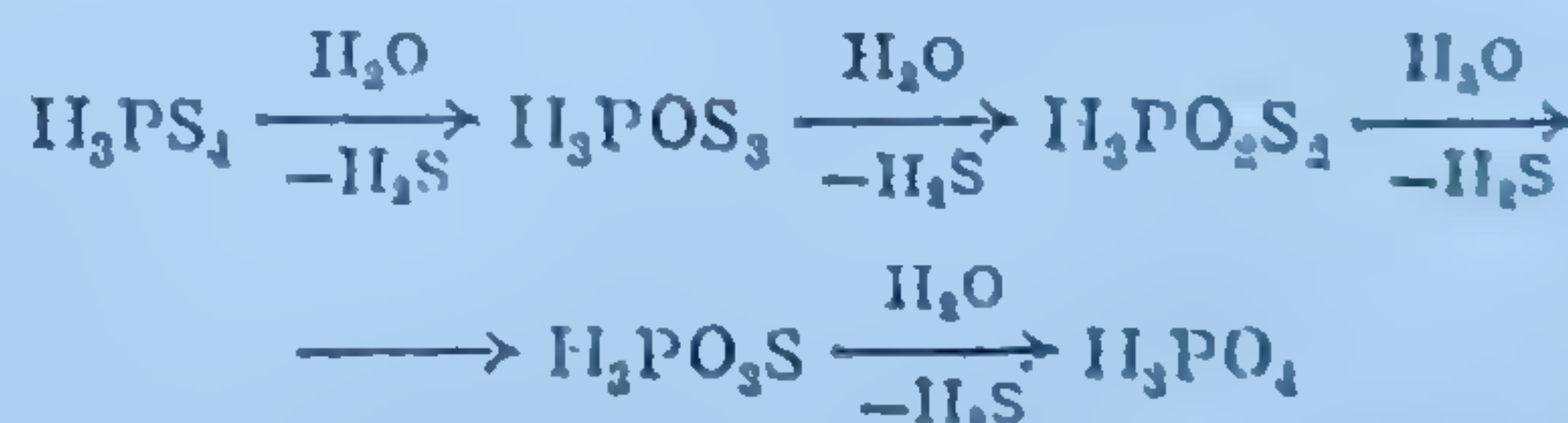


Bibl.: Marcu, Gh., Brezeanu, Maria, ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

DITIOFOSFORIC, ACID ~, $\text{H}_2\text{P}_2\text{S}_2$, tioderivat al acidului ortofosforic:



cunoscut numai sub formă de săruri și esteri. Acidul liber se formează la hidroliza acidului tetraalfosforic, dar este nestabil:



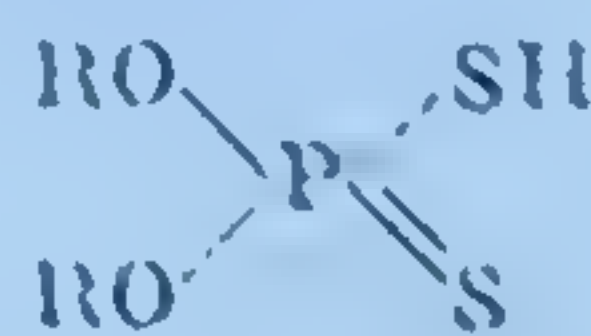
Sarea de sodiu $\text{Na}_3[\text{P}_2\text{S}_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ se formează alături de $\text{Na}_3[\text{POS}_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ cînd decasulfura de tetrafosfor P_4S_{10} este adăugată la o soluție apoasă de NaOH , saturată cu hidrogen sulfurat. La 50°C ditioposfatul este produsul principal al reacției:



Sarea de magneziu se obține prin tratarea unei suspensii apoase de oxid de magneziu cu decasulfura de tetrafosfor:



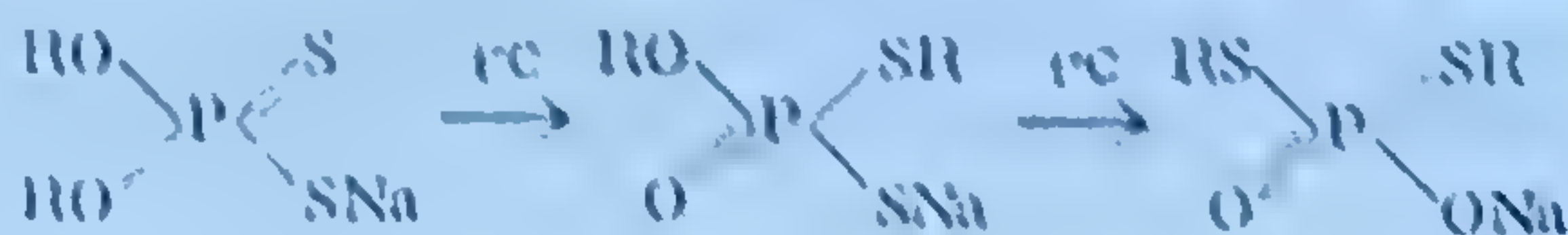
Iar sarea de zinc se formează la tratarea unei soluții de ZnSO_4 cu P_4S_{10} în soluție apoasă amoniacală. Importanță deosebită prezintă *O,O*-dialehili (aril) esterii acidului ditioposforic (tabelul 1), cunoscuți și sub denumirea de acizi dialehil(aril)-ditioposforici:



Se formează în reacția decasulfurii de tetrafosfor cu alcooli sau fenoli:



Sărurile nelizilor dialehilditioposforici se obțin ușor prin neutralizarea acidului cu amoniac, baze organice sau alcali. Prin încălzirea sării de sodiu are loc o izomerizare cu formarea *O,S*-alehili- și *S,S*-dialehili- esterilor (sub forma sării de sodiu):



Tabelul 1

Esteri al acidului ditionosforic

Compus	p.t. °C	p.f. °C/mmHg	n_D^{20}	d_4^{20}
O,O'-Diesteri				
$(CH_3O)_3P(S)SH$	—	70,5/5	1,5340	1,2869
$(C_2H_5O)_3P(S)SH$	—	85...90/4...5	1,5070	1,1651
$(n-C_3H_7O)_3P(S)SH$	—	82/2	1,4980	1,1020
$(iso-C_3H_7O)_3P(S)SH$	—	84...87/2	1,4915	1,0900
$(n-C_4H_9O)_3P(S)SH$	—	99,5/2	1,4861	1,0620
$(iso-C_4H_9O)_3P(S)SH$	—	77,5...78/15	1,4880	1,0550
$(C_6H_5O)_2P(S)SH$	62... 63	—	—	—
$(3-CH_3C_6H_4O)_2P(S)SH$	45... 47	—	—	—
$(4-CH_3C_6H_4O)_2P(S)SH$	52... 54	—	—	—
$(2-C_{10}H_7O)_2P(S)SH$	112...113	—	—	—
O,O, S-Triesteri				
$(CH_3O)_2P(S)SCH_3$	—	93...95/10	1,5290	1,2390
$(C_2H_5O)_2P(S)SC_2H_5$	—	128/20	1,5013	1,1174
$(n-C_3H_7O)_2P(S)SC_3H_7-n$	—	—	1,4955	—
$(iso-C_3H_7O)_2P(S)SC_3H_7-iso$	—	—	1,4843	—
$(n-C_4H_9O)_2P(S)SC_4H_9-n$	—	160...163/5	1,4831	1,0124
$(iso-C_4H_9O)_2P(S)SC_4H_9-iso$	—	—	1,4859	—
$(C_6H_5O)_2P(S)SC_6H_5$	71,5...73	—	—	—

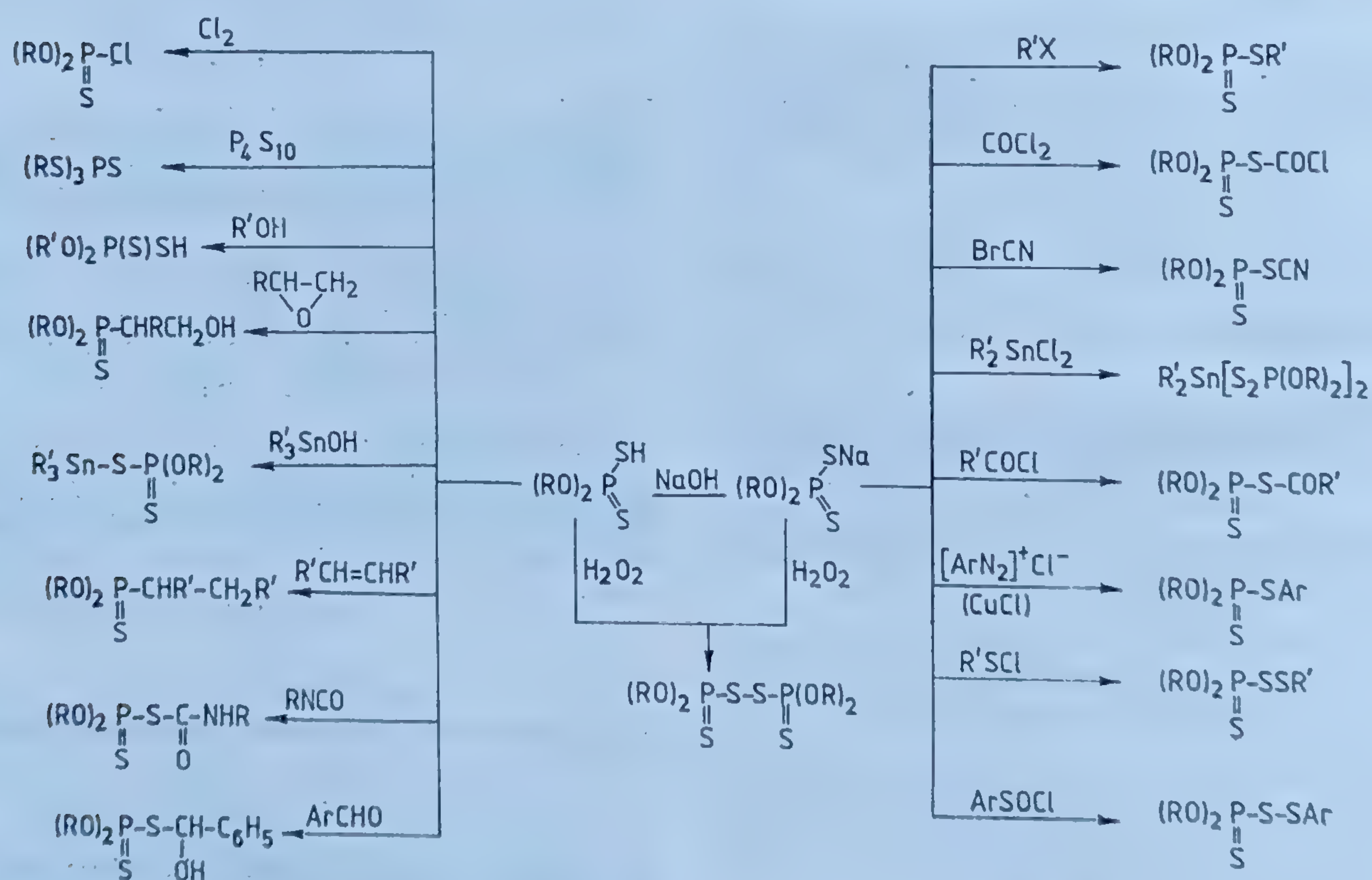
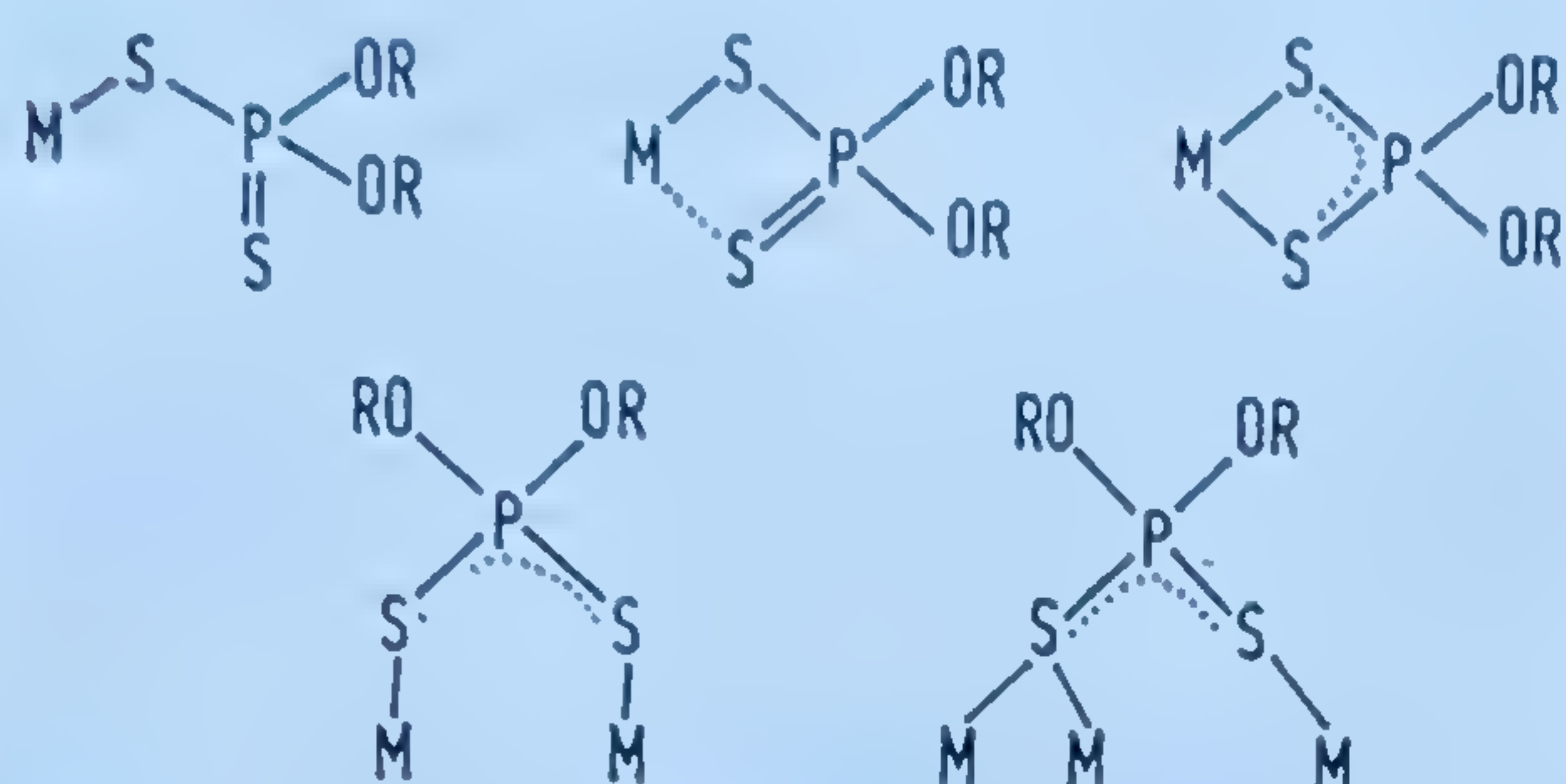


Fig. 1.

Acizii dialchiliditionosforici sînt substanțe reactive, utilizate ca intermediari în sinteza a numeroși derivați organofosforici (fig. 1).

Formează combinații complexe cu numeroase metale tranzitionale, putînd manifesta diferite modalități de coordonare, ca liganzi monodentați, bidentati sau în punte :

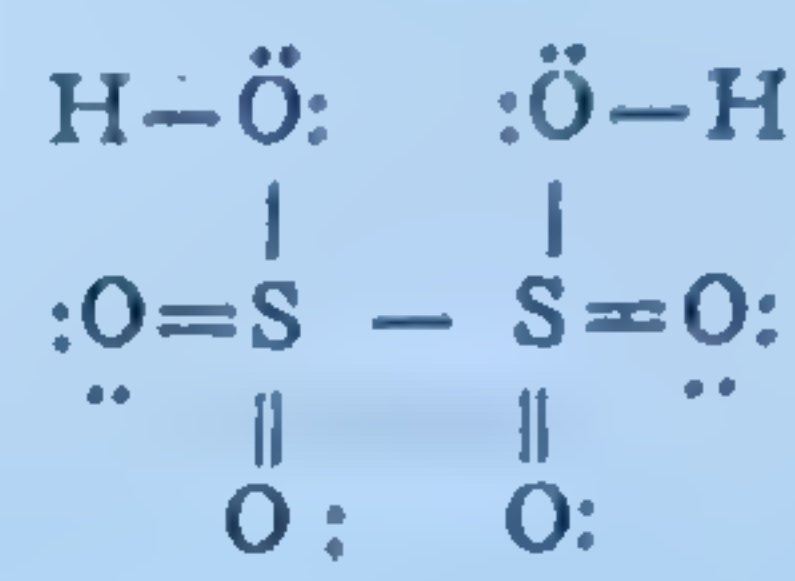


Complexul de nichel $\text{Ni}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ de culoare violetă, cu structură plan-patrată, formează compuși de adiție de culoare verde, conținând nichel hexacoordinat, prin reacții cu amine sau fosfine, aducți care au fost mult studiați. Au fost sintetizați și numeroși derivați organometalici ai acizilor dialchil-ditiofosforici. Complecșii cu metale sînt solubili în solvenți organici, greu solubili în apă, prin urmare pot fi utilizați pentru extracția cu solvenți organici a metalelor din medii apoase acide. Sărurile de zinc și plumb ale acizilor dialchil-ditiofosforici sînt utilizate ca aditivi în uleiurile lubrifiante și ca acceleratori de vulcanizare. Numeroase insecticide tiofosfororganice sînt derivați ai acidului ditiofosforic (fig. 2).

Bibl.: Kosolapoff, G. M., Maier, L., *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York, vol. 7, chapter 19, p. 487; Haiduc, I., *Coordination patterns of dithiophospho-*

rus ligands, in *Revs. Inorg. Chem.*, 3 (1981), p. 353; Haiduc, I., *Contribuții la chimia coordinațională a liganzilor ditiofosforici*, in *Rev. de chim.*, București, 33 (1982), p. 234; Haiduc, I. Curtul, M., ș.a., *Solvent extraction with dialkyldithiophosphoric acids*, in vol. *Chemical aspects of nuclear methods of analysis*-IAEA-TECDOC-350, Viena, 1985, p. 101.

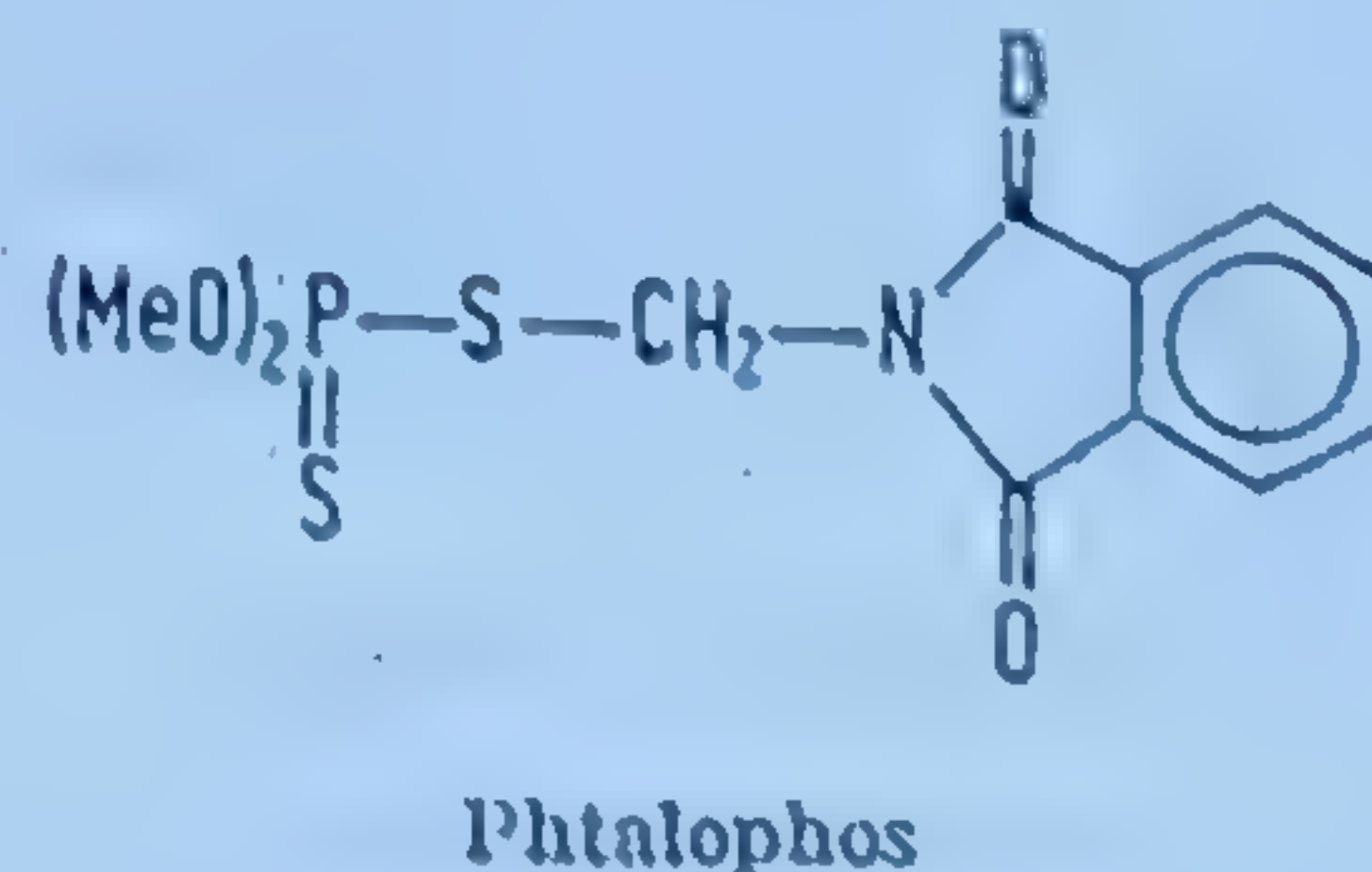
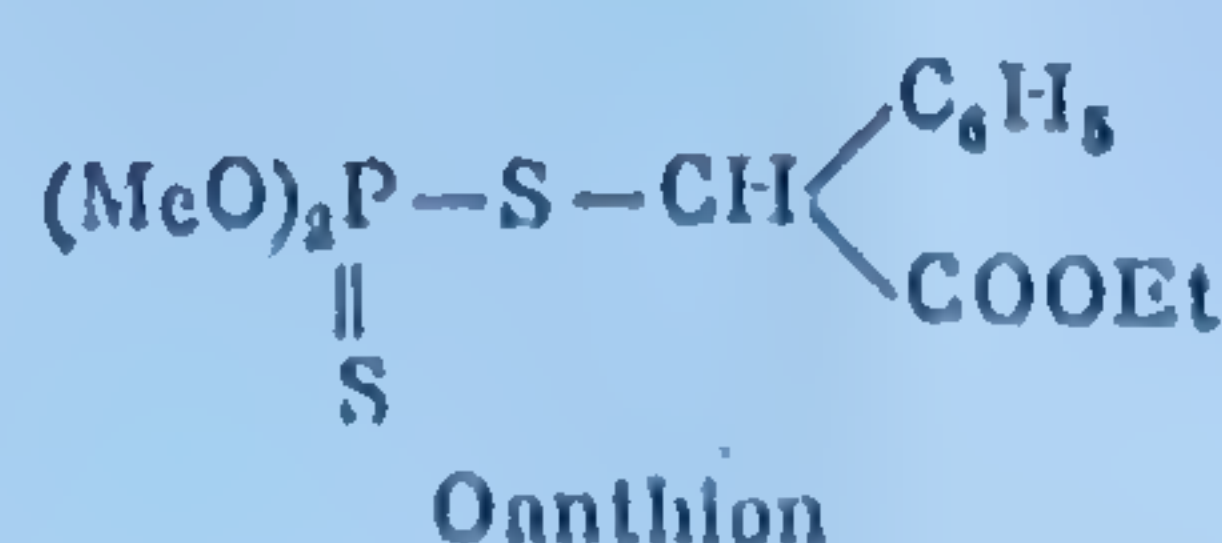
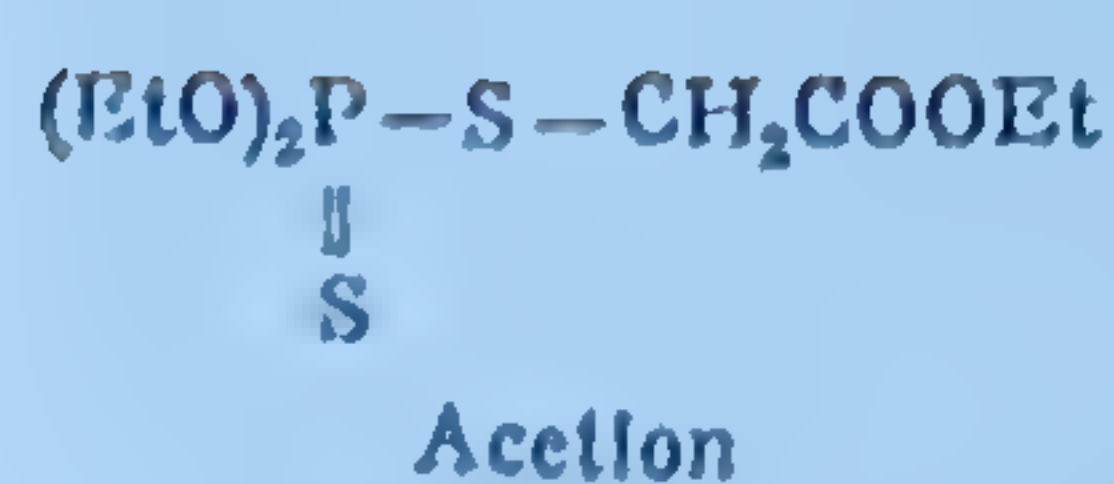
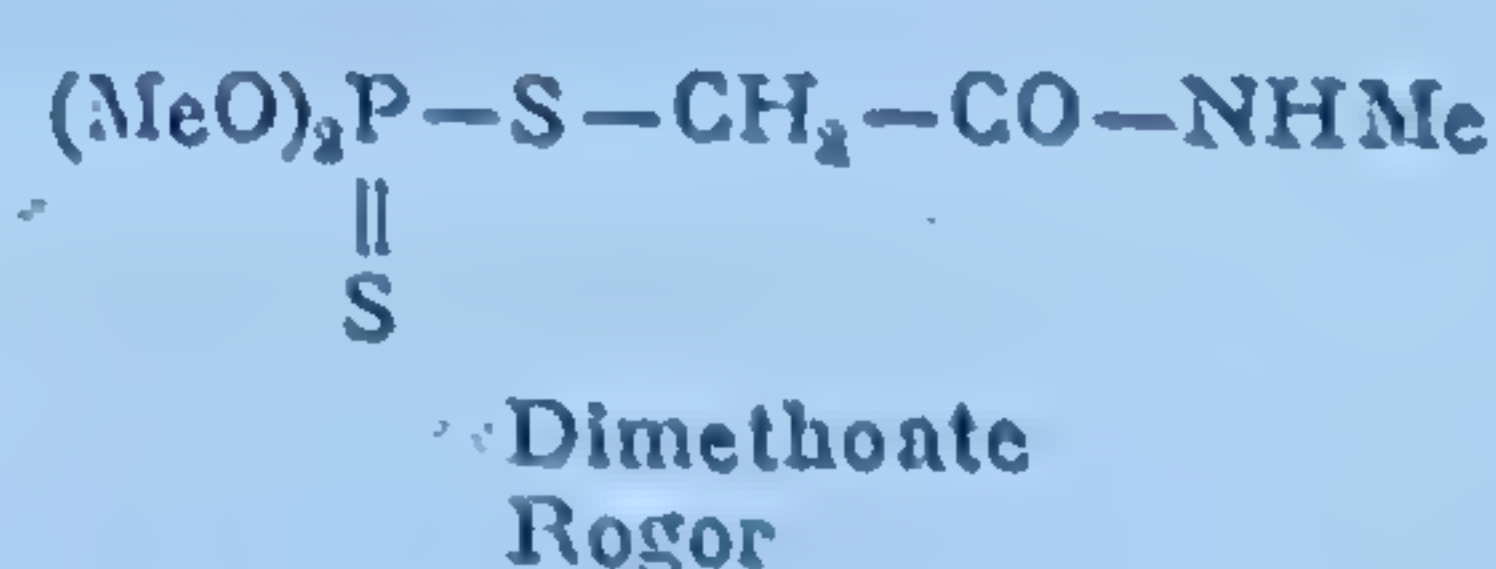
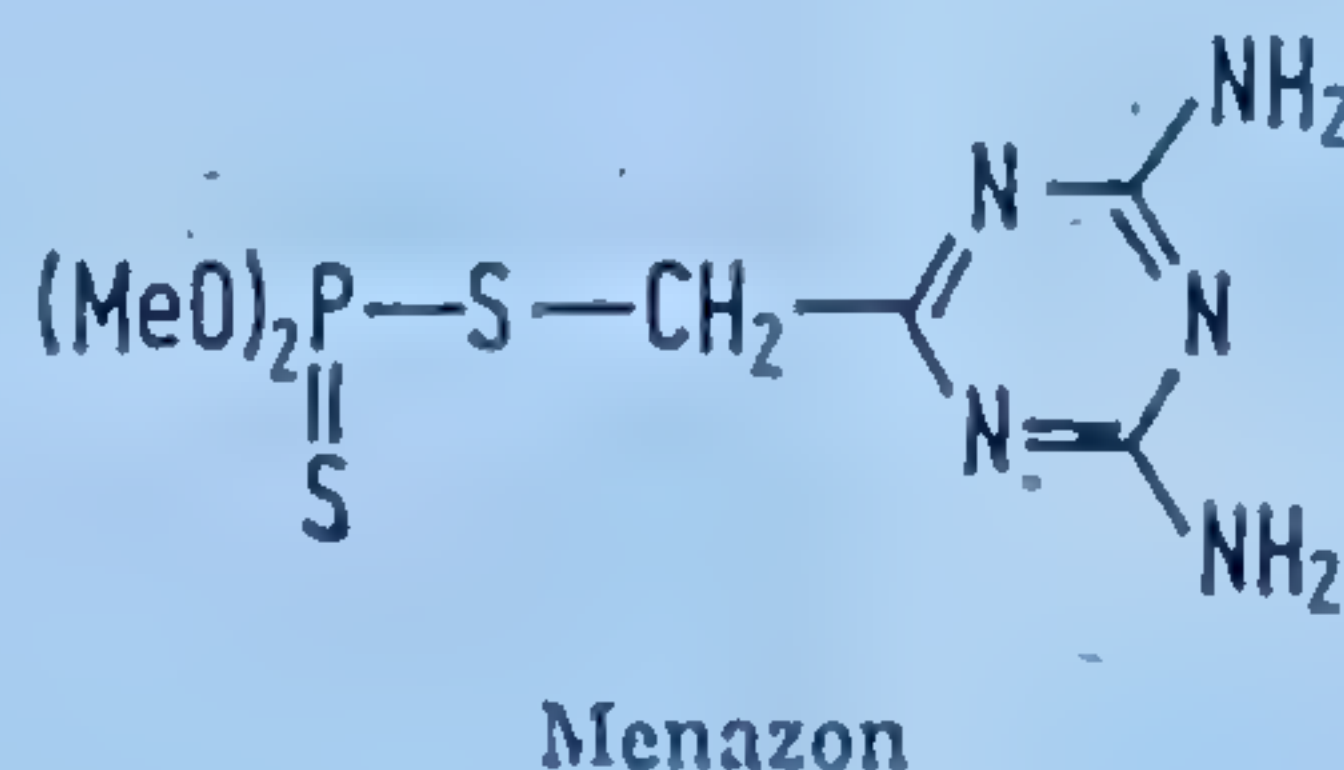
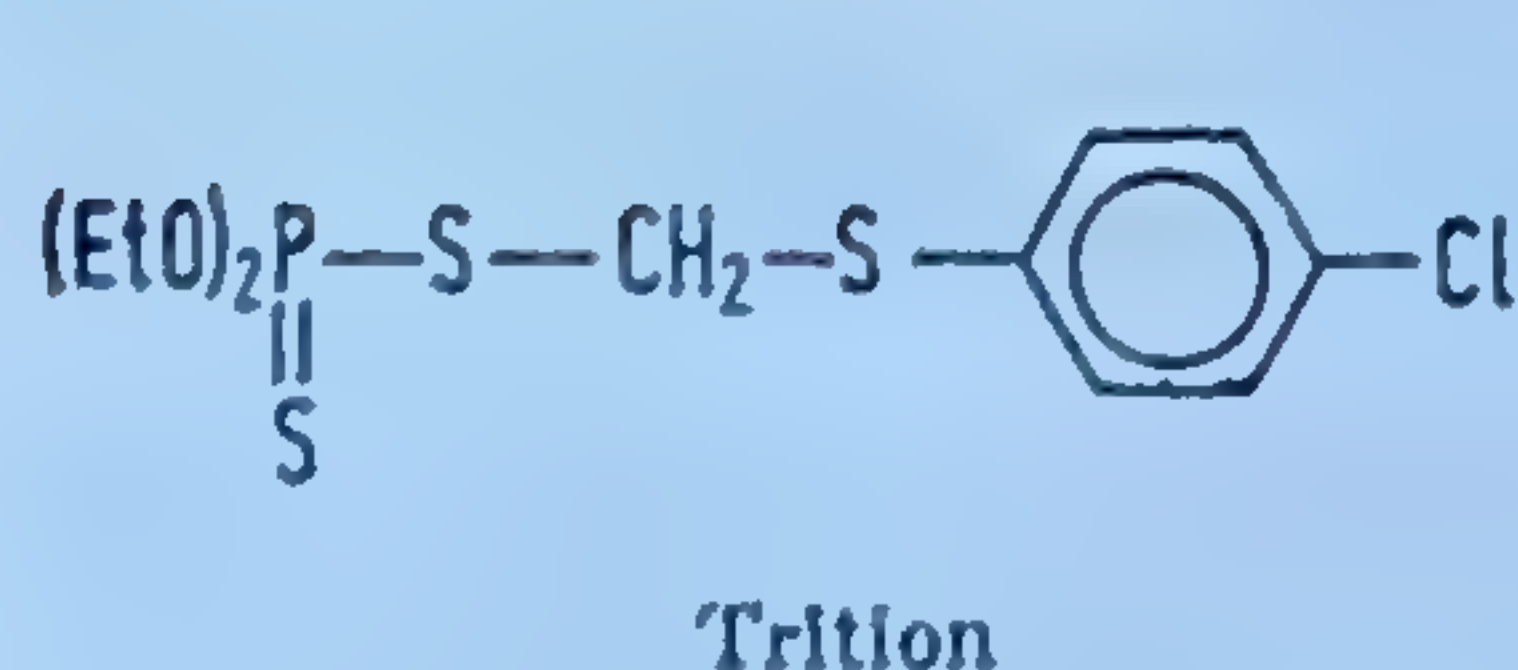
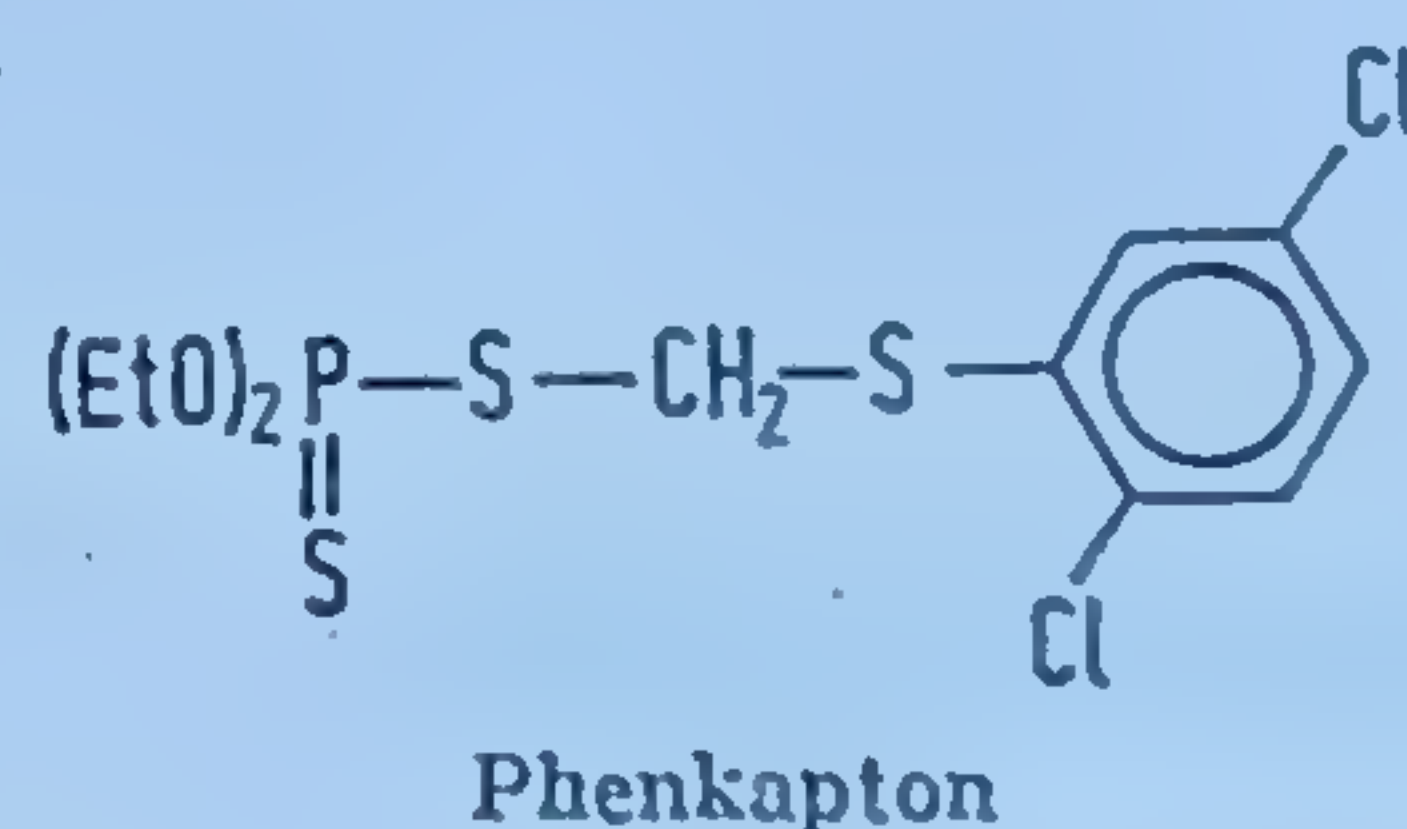
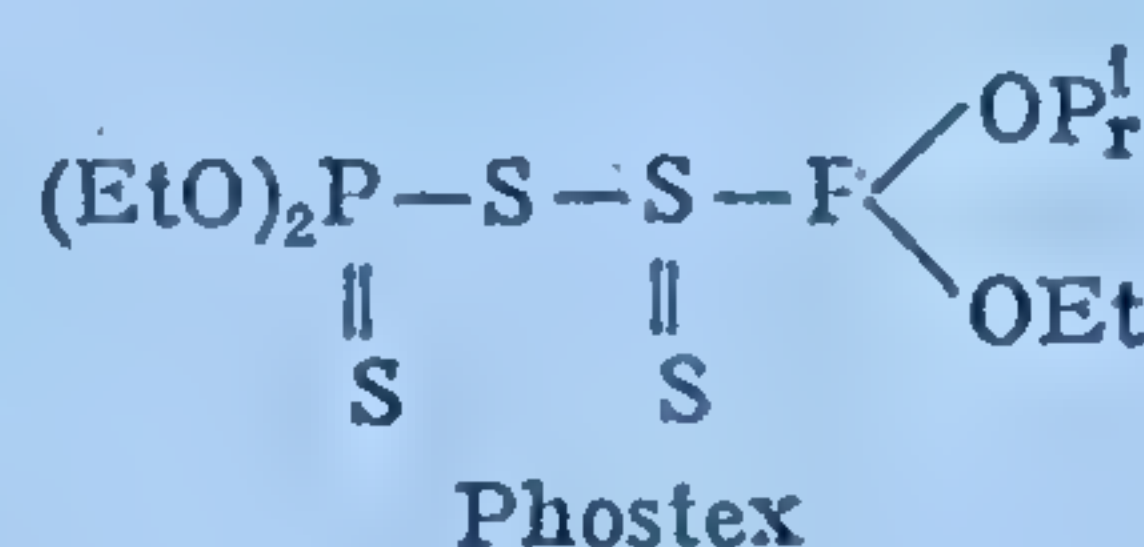
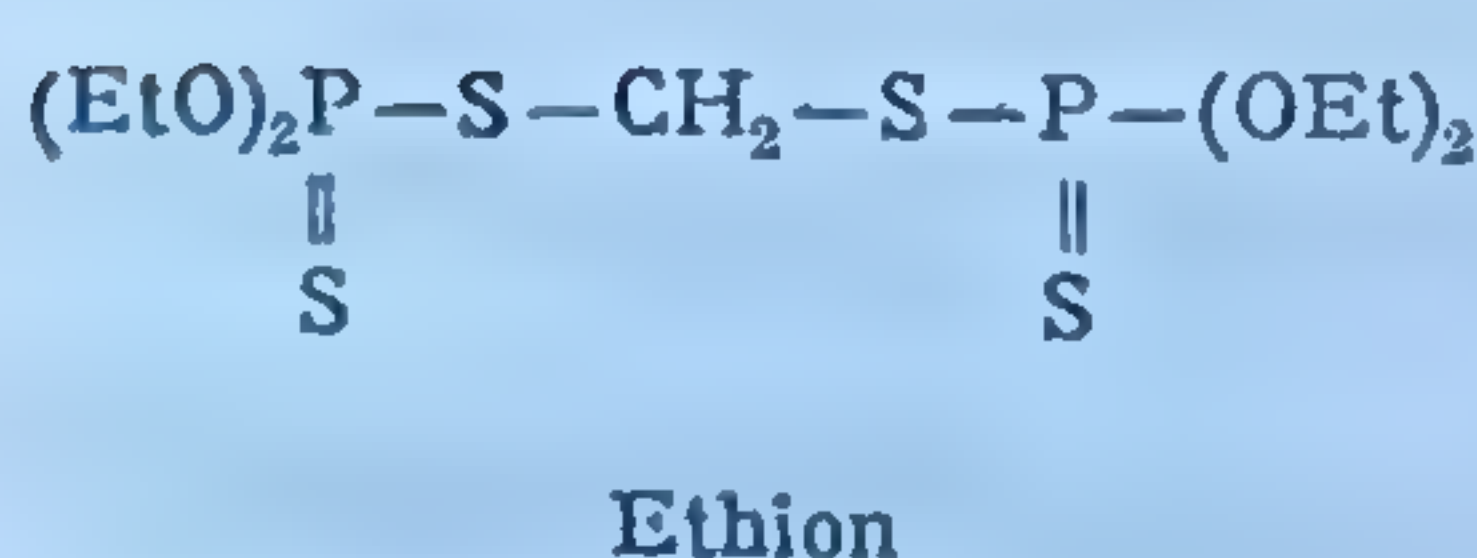
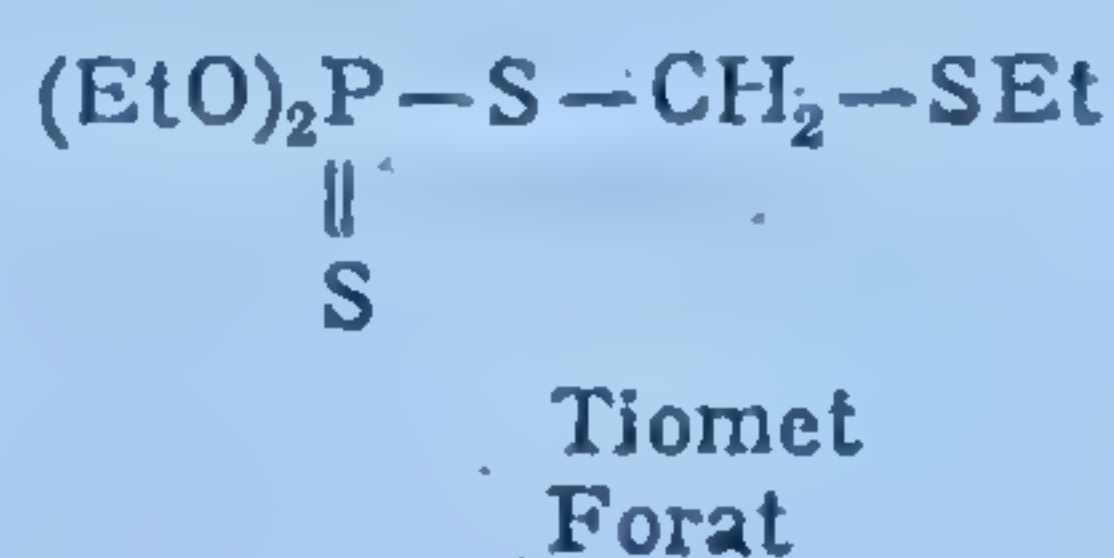
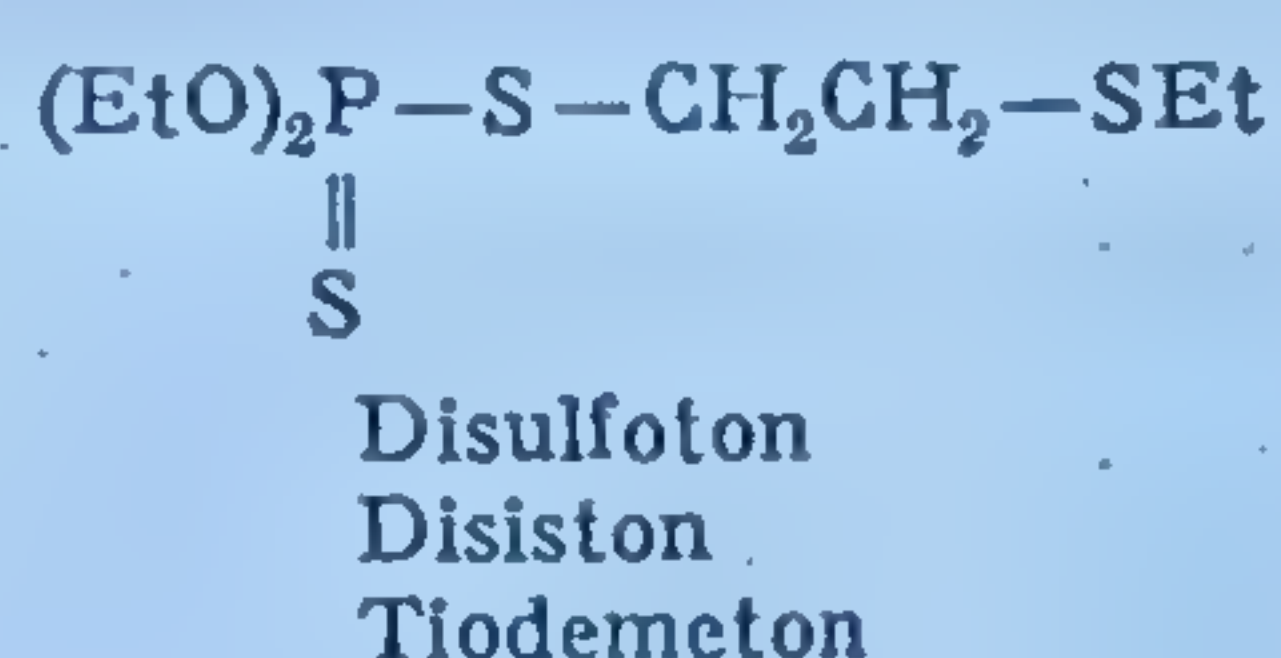
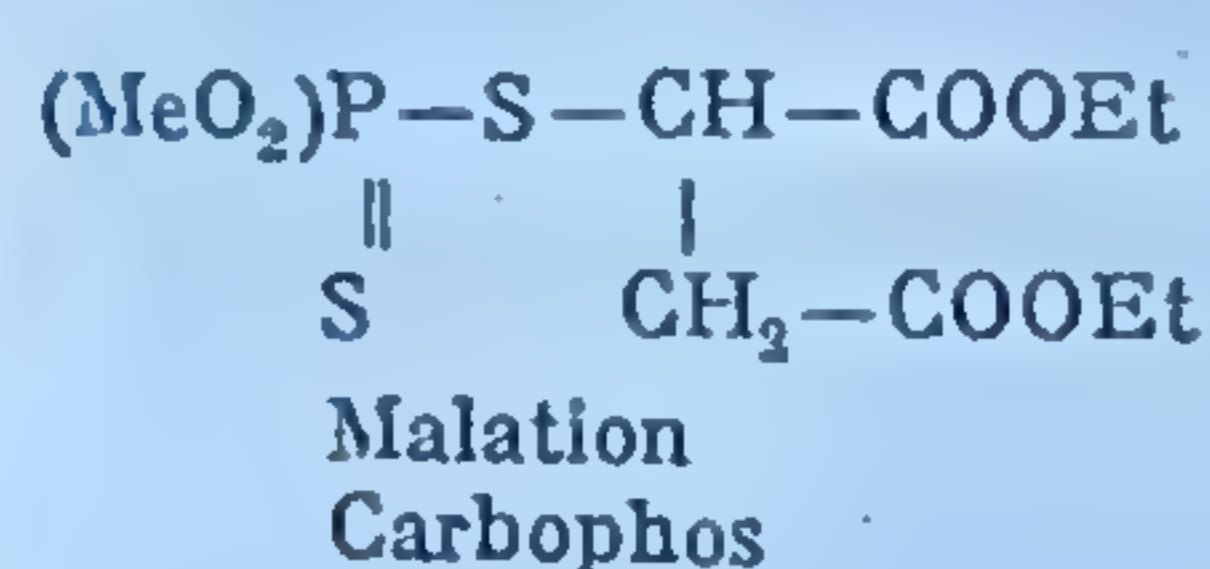
DITIONIC, ACID ~, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 \sim \text{H}_2(\text{O}_3\text{S}-\text{SO}_2)$, compus cu legături S-S :



Structural conține două unități SO_3 , unite prin atomi de sulf (fig. 1). Se obține tratînd sarea de bariu cu acid sulfuric :



Acid diprotic, stabil numai în soluție apoasă, nu poate fi concentrat peste 60 %, deoarece se descompune în SO_2 și H_2SO_4 . Formează numai săruri neutre de tipul $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_6$, *ditio-nații*, greu oxidabili în mediu neutru și la rece. Acidul și sărurile sale se deosebesc de acizii politionici prin structură și



Me = CH_3 , Et = C_2H_5 , Pr = C_3H_7 ,

Fig. 2.

proprietăți. Din punct de vedere chimic, ei nu sînt oxidanți, ci slab reducători la cald și în mediu acid.

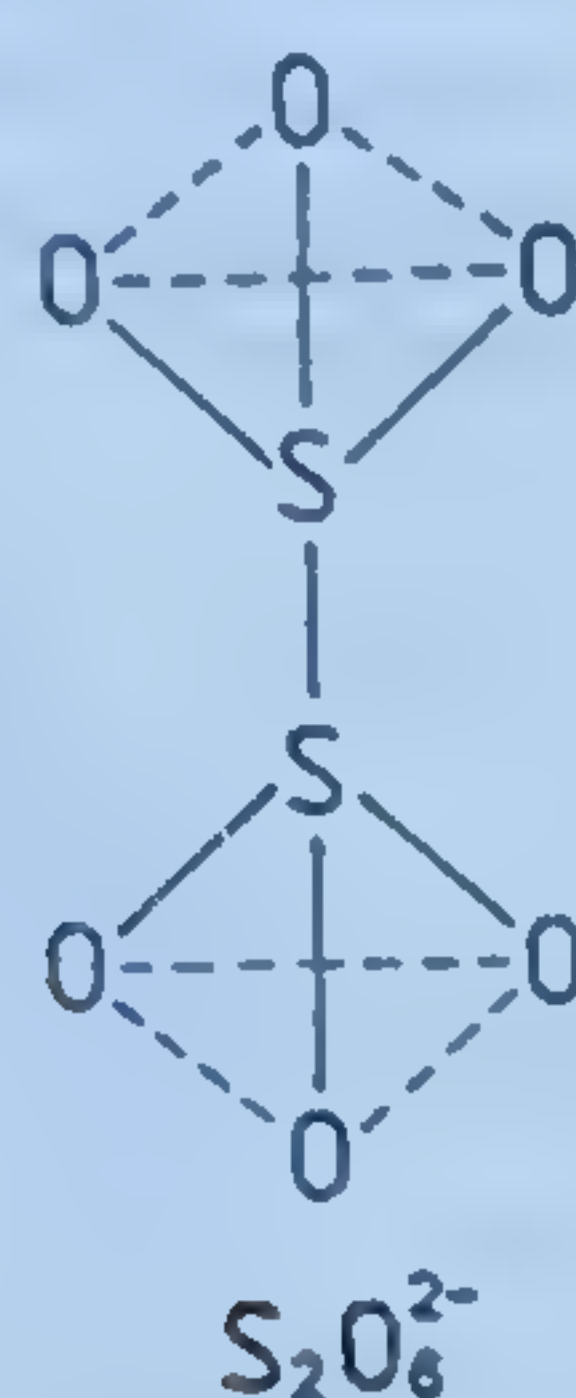
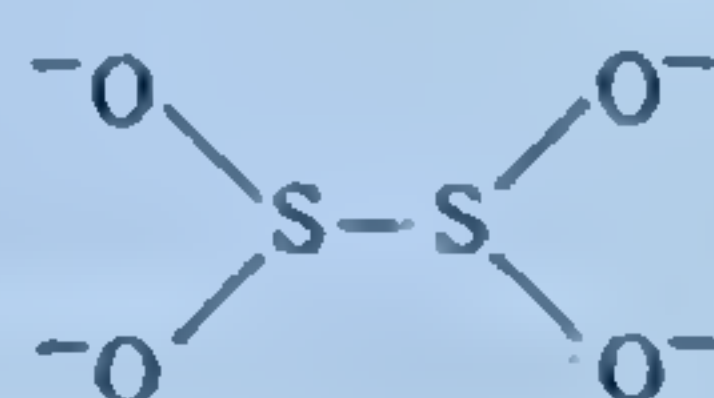


Fig. 1. Structura ionului ditionat $S_2O_8^{2-}$.

Sin. Hiposulfuric, acid~

Bibl.: Marcu, Gh., Brezeanu, Maria, *Chimie anorganică*. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

DITIONIȚI, săruri conținând ionul $S_2O_4^{2-} \sim -O_2S-SO_2-$, care comportă legături S-S:

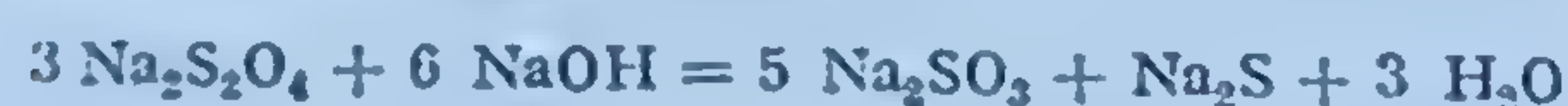


Acidul liber, $H_2S_2O_4$, nu a putut fi preparat. În schimb se cunosc săruri de tipul: $M_2^I S_2O_4$ unde $M^I = Li, Na, K, \dots$ și $M^{II} S_2O_4$ unde $M^{II} = Sr, Ba, Pb, Mn, Fe, Co, Zn, Cd$. Cel mai important este d. de sodiu.

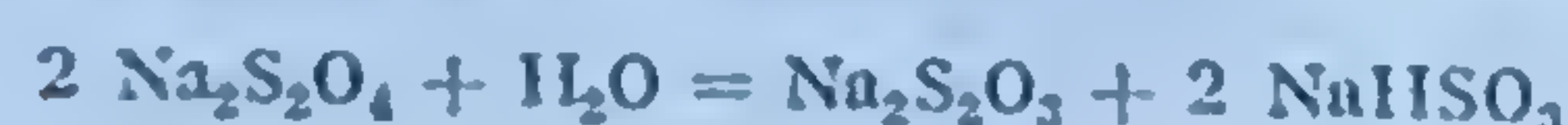
D. de sodiu este unul din cei mai puternici reducători anorganici. Sub $52^\circ C$ cristalizează cu două molecule de apă, $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$. Se dizolvă ușor în apă la $20 \dots 30^\circ C$, soluția saturată conținând 18,5 – 19,5% $Na_2S_2O_4$. În prezența oxigenului din aer este foarte nestabil, deoarece se oxidează conform ecuației:



Descompunerea poate avea loc și în lipsa unui oxidant, de exemplu în soluții foarte alcaline:



În soluții neutre descompunerea este și mai rapidă, fiind însoțită de formarea tiosulfatului și a hidrogenosulfidului:



Anhidru și uscat, poate fi depozitat și păstrat un timp îndelungat. Se ambalează în butoaie de oțel inoxidabil închise ermetic, care se introduc în butoaie de placaj, pentru a le proteja împotriva șocurilor. D. de sodiu se folosește ca decolorant în industria textilă, în industria alimentară la decolorarea zahărului și a melasel, la analiza de gaze pentru absorbția oxigenului etc. Cea mai răspândită metodă industrială de fabricare a d. de sodiu se bazează pe reducerea acidului sulfuros cu pulbere de zinc:



În acest scop o suspensie de pulbere de zinc (25% gr.) foarte fină, capabilă să treacă prin sita cu 3 000 – 4 000 ochiuri/cm², conținând cel puțin 90% zinc activ, se saturează timp de o oră cu dioxid de sulf 100%, obținut prin evaporarea SO_2 lichid, sub agitare continuă, la $35 \dots 45^\circ C$. Soluția de d. de zinc

obținută se tratează cu o soluție de carbonat de sodiu (22,5% ~d 1,24) în cantități stoechiometrice:



Precipitatul de carbonat de zinc se separă de soluția de d. de sodiu prin filtrare, într-un filtru cu vid, și se spală mai întâi cu o soluție de d. de sodiu 3% care, după spălare se păstrează pentru spălarea precipitatului următor (fig. 1). Pentru sta-

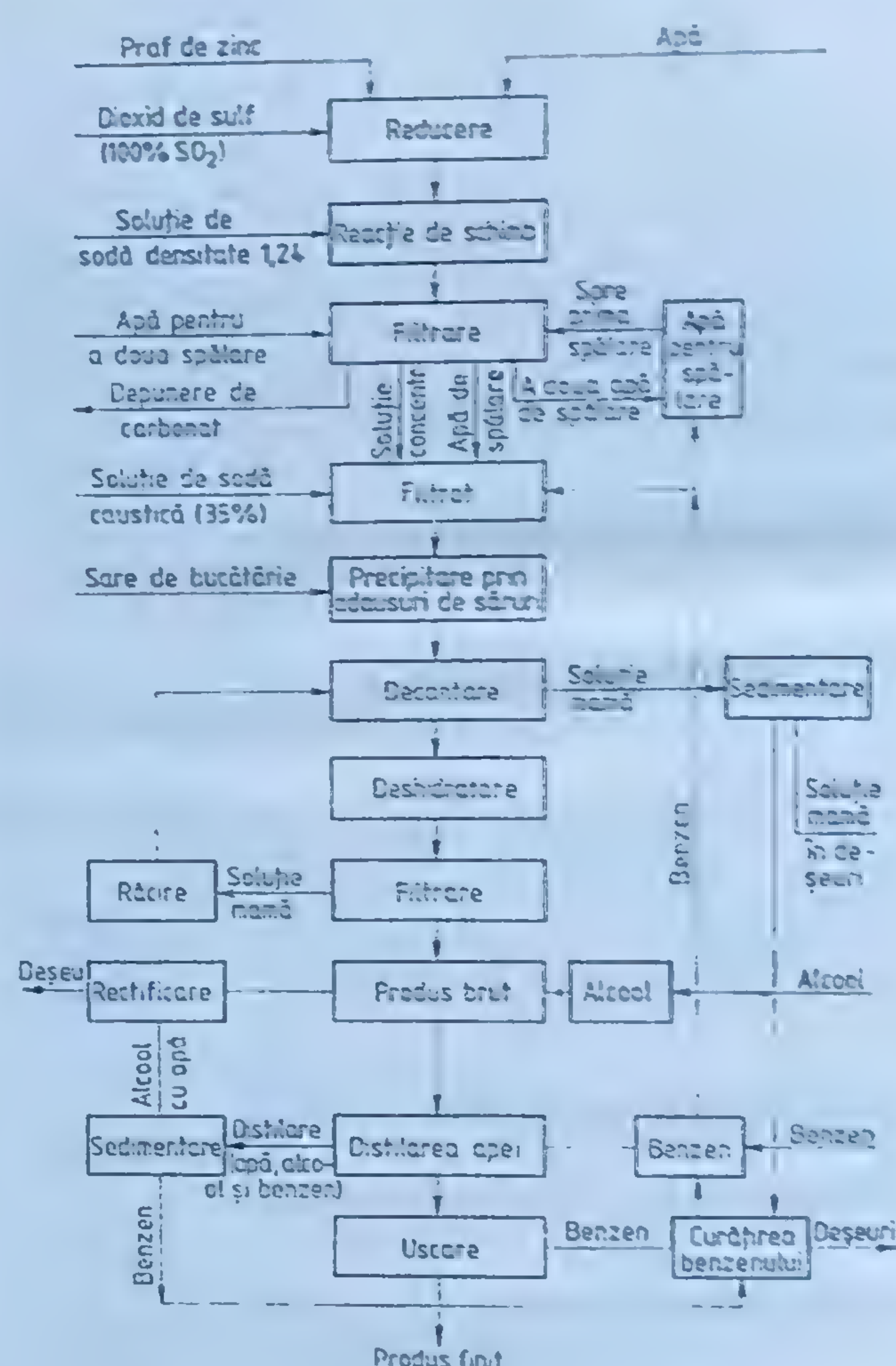


Fig. 1. Schema tehnologică de sinteză a ditionitului de sodiu.

bilizarea d. de sodiu se adaugă în soluția care îl conține o soluție de hidroxid de sodiu 35%, în cantități de 5% față de volumul filtrului. Toate soluțiile care conțin d. de sodiu se păstrează sub un strat subțire (10–20 mm) de benzen, pentru a le feri de acțiunea oxigenului atmosferic. Soluția cu d. de sodiu (16%) se trece într-un rezervor cu agitator și se tratează cu clorură de sodiu, 28–30 kg la 100 l de soluție, la $20 \dots 25^\circ C$, care se adaugă în porțiuni mici, pentru a favoriza obținerea de cristale mari de $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$. Se decantează soluția mamă, iar cristalele de $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ se încălzesc repede sub agitare, la $52^\circ C$, timp de 6–7 min, pentru transformarea dihidratului în sare anhidră; apoi se spală cu alcool etilic și se usucă 2 h în vid parțial, la $85 \dots 90^\circ C$. D. de sodiu anhidru și uscat poate fi depozitat un timp îndelungat. După alte procedee, d. de sodiu se poate obține și prin reducerea soluției de hidrogenosulfid de sodiu cu diferiți reducători, cum sînt: pulbera de zinc, de fier sau de aluminiu, amalgamul de sodiu sau de zinc, formiatul de sodiu etc. Frecvent se

proprietăți. Din punct de vedere chimic, ei nu sînt oxidanți, ci slab reducători la cald și în mediu acid.

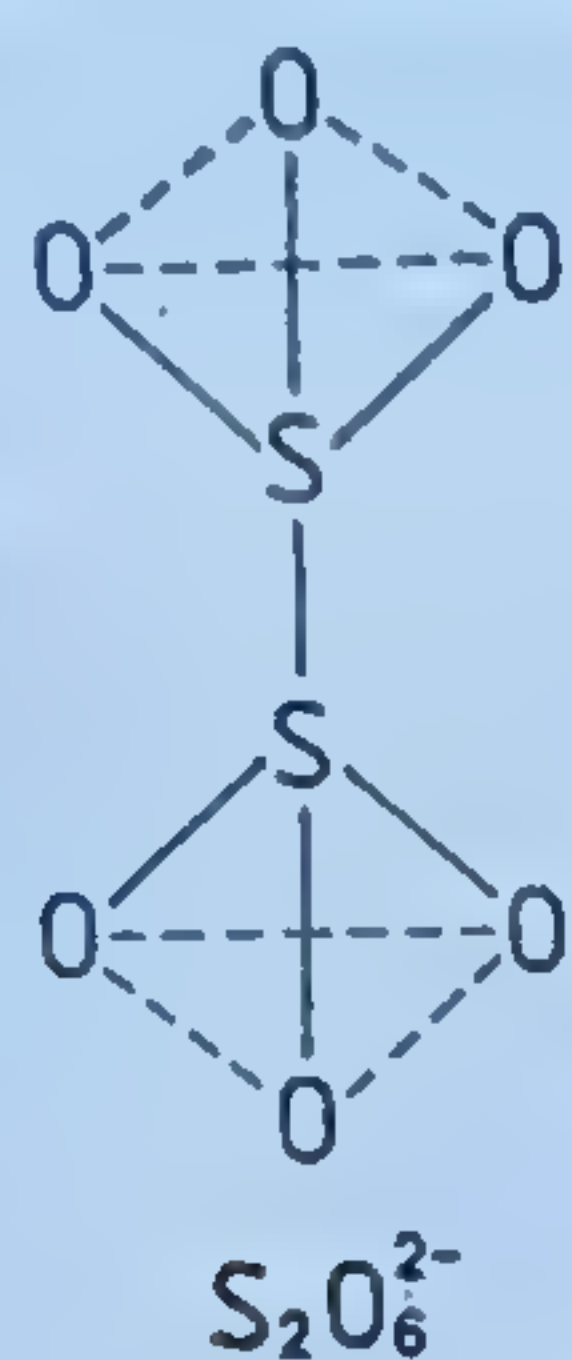
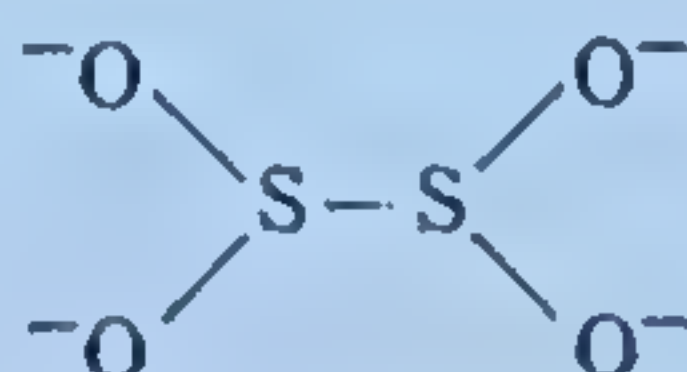


Fig. 1. Structura ionului ditionat $S_2O_4^{2-}$.

Sin. Hiposulfuric, acid~

Bibl.: Marcu, Gh., Brezeanu, Maria, *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

DITIONȚI, săruri conținînd ionul $S_2O_4^{2-} \sim -O_2S-SO_2-$, care comportă legături S-S:



Acidul liber, $H_2S_2O_4$, nu a putut fi preparat. În schimb se cunosc săruri de tipul: $M_2^I S_2O_4$ unde $M^I = Li, Na, K, \dots$ și $M_2^{II} S_2O_4$ unde $M^{II} = Sr, Ba, Pb, Mn, Fe, Co, Zn, Cd$. Cel mai important este d. de sodiu.

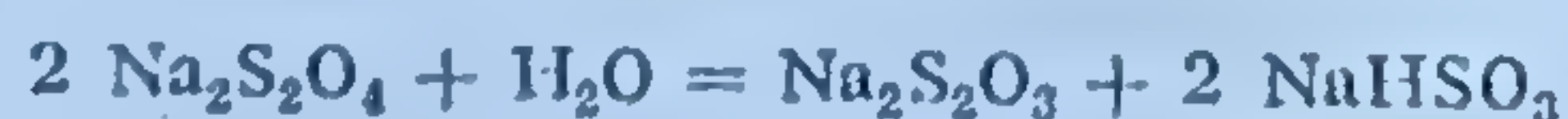
D. de sodiu este unul din cei mai puternici reducători anorganici. Sub $52^\circ C$ cristalizează cu două molecule de apă, $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$. Se dizolvă ușor în apă la $20 \dots 30^\circ C$, soluția saturată conținînd 18,5 – 19,5% $Na_2S_2O_4$. În prezența oxigenului din aer este foarte nestabil, deoarece se oxidează conform ecuației:



Descompunerea poate avea loc și în lipsa unui oxidant, de exemplu în soluții foarte alcaline:



În soluții neutre descompunerea este și mai rapidă, fiind însoțită de formarea tiosulfatului și a hidrogenosulfidului:



Anhidru și uscat, poate fi depozitat și păstrat un timp îndelungat. Se ambalează în butoale de oțel inoxidabil închise ermetice, care se introduc în butoale de placaj, pentru a le proteja împotriva șocurilor. D. de sodiu se folosește ca decolorant în industria textilă, în industria alimentară la decolorarea zahărului și a melaselor, la analiza de gaze pentru absorbția oxigenului etc. Cea mai răspîndită metodă industrială de fabricare a d. de sodiu se bazează pe reducerea acidului sulfuros cu pulbere de zinc:



În acest scop o suspensie de pulbere de zinc (25% gr.) foarte fină, capabilă să treacă prin sita cu 3 000 – 4 000 ochiuri/cm², conținînd cel puțin 90% zinc activ, se saturează timp de o oră cu dioxid de sulf 100%, obținut prin evaporarea SO_2 lichid, sub agitare continuă, la $35 \dots 45^\circ C$. Soluția de d. de zinc

obținută se tratează cu o soluție de carbonat de sodiu (22,5% ~ d 1,24) în cantități stoechiometrice:



Precipitatul de carbonat de zinc se separă de soluția de d. de sodiu prin filtrare, într-un filtru cu vid, și se spală mai întâi cu o soluție de d. de sodiu 3% care, după spălare se păstrează pentru spălarea precipitatului următor (fig. 1). Pentru sta-

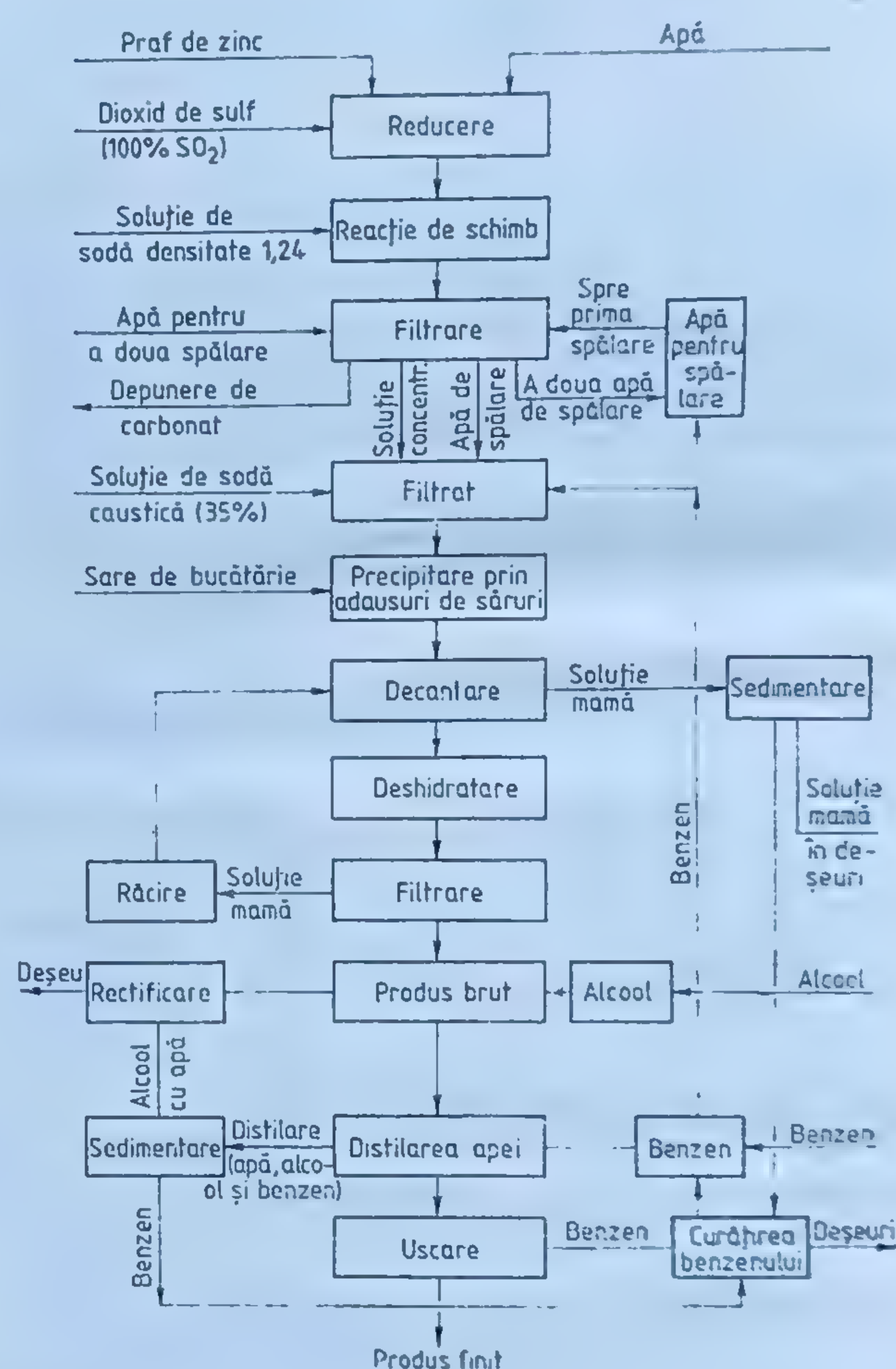
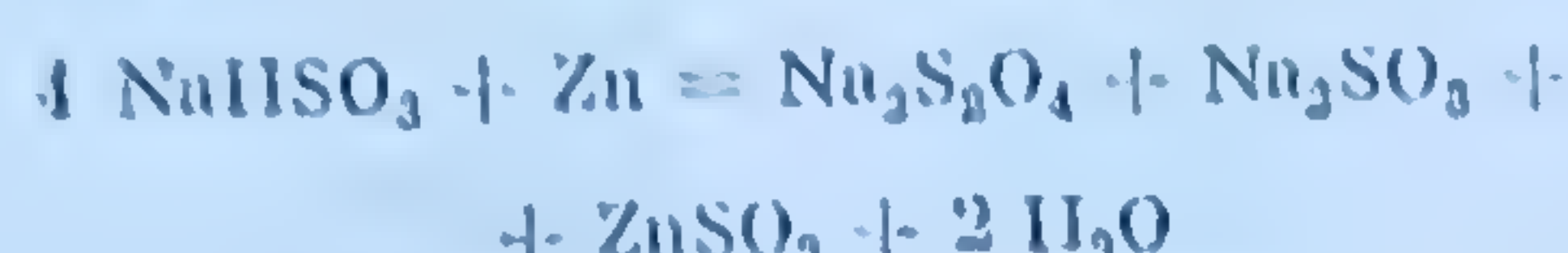


Fig. 1. Schema tehnologică de sinteză a ditionitului de sodiu.

bilizarea d. de sodiu se adaugă în soluția care îl conține o soluție de hidroxid de sodiu 35%, în cantități de 5% față de volumul filtrului. Toate soluțiile care conțin d. de sodiu se păstrează sub un strat subțire (10–20 mm) de benzen, pentru a le feri de acțiunea oxigenului atmosferic. Soluția cu d. de sodiu (10%) se trece într-un rezervor cu agitator și se tratează cu clorură de sodiu, 28–30 kg la 100 l de soluție, la $20 \dots 25^\circ C$, care se adaugă în porțiuni mici, pentru a favoriza obținerea de cristale mari de $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$. Se decantează soluția mamă, iar cristalele de $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ se încălzesc repede sub agitare, la $52^\circ C$, timp de 6–7 min, pentru transformarea dihidratului în sare anhidră; apoi se spală cu alcool etilic și se usucă 2 h în vid parțial, la $85 \dots 90^\circ C$. D. de sodiu anhidru și uscat poate fi depozitat un timp îndelungat. După alte procedee, d. de sodiu se poate obține și prin reducerea soluției de hidrogenosulfid de sodiu cu diferiți reducători, cum sînt: pulberea de zinc, de fier sau de aluminiu, amalgamul de sodiu sau de zinc, formatul de sodiu etc. Frecvent se

utilizează reacția de reducere a unei soluții de hidrogenosulfid de sodiu 47% cu pulbere de zinc, la 15...25°C:



Pentru descompunerea sărurilor duble greu solubile și trecerea d. de sodiu în soluție se tratează amestecul cu lapte de var. Precipitatul de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ și CaSO_3 se filtrează, soluțiile de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ se tratează cu clorură de sodiu, iar soluția se prelucerează după metoda descrisă anterior.

În cazul reducerii cu fier electrolitic, spongios, se tratează o soluție de NaHSO_3 25% în amestec cu H_2SO_3 1 — 1,3%, la 15°C, sub alimentare de SO_2 :



Rezultă o soluție cu un conținut de 15—17% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, care se tratează cu var stins 30 min. Se filtrează precipitatul de sulfid de fier și soluția de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ se prelucerează ca în procedeele anterioare. Din precipitatul de sulfid de fier se recuperează SO_2 , prin tratare cu H_2SO_4 .

Sm. Hidrosulfizi

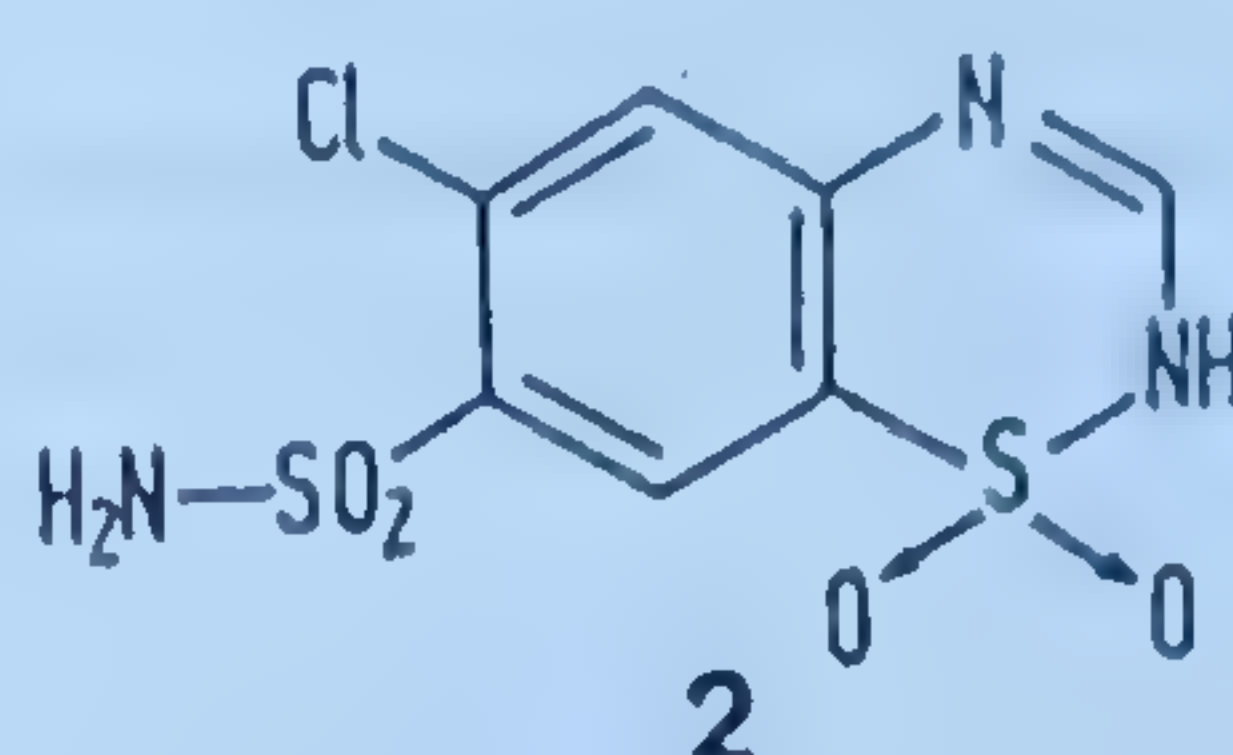
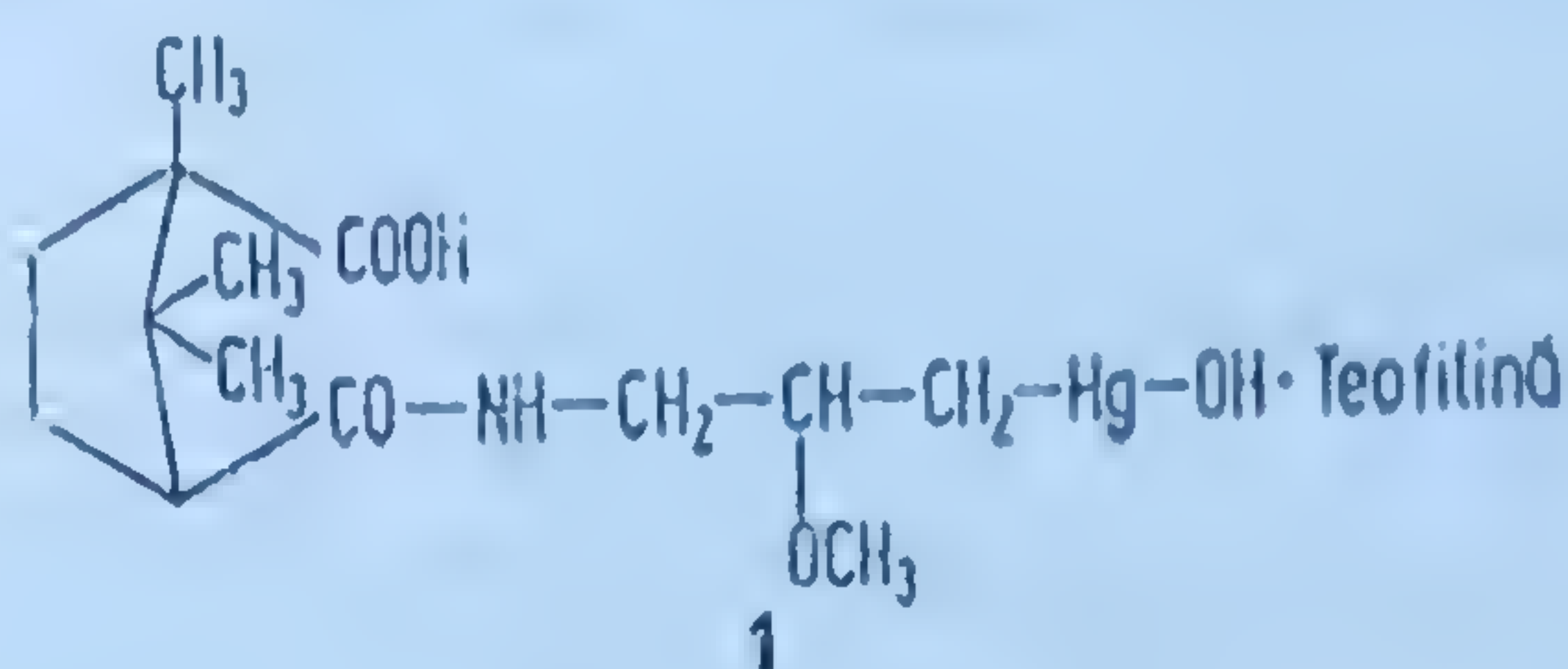
Bibl.: Pozin, M. E., *Tehnologia sărurilor minerale* (trad. din limba rusă), Ed. Tehnică, București, 1953; Marcu, Gh., Brzeanu, Maria ș. a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

DITIZONĂ, DIFENILTIOCARBAZONĂ

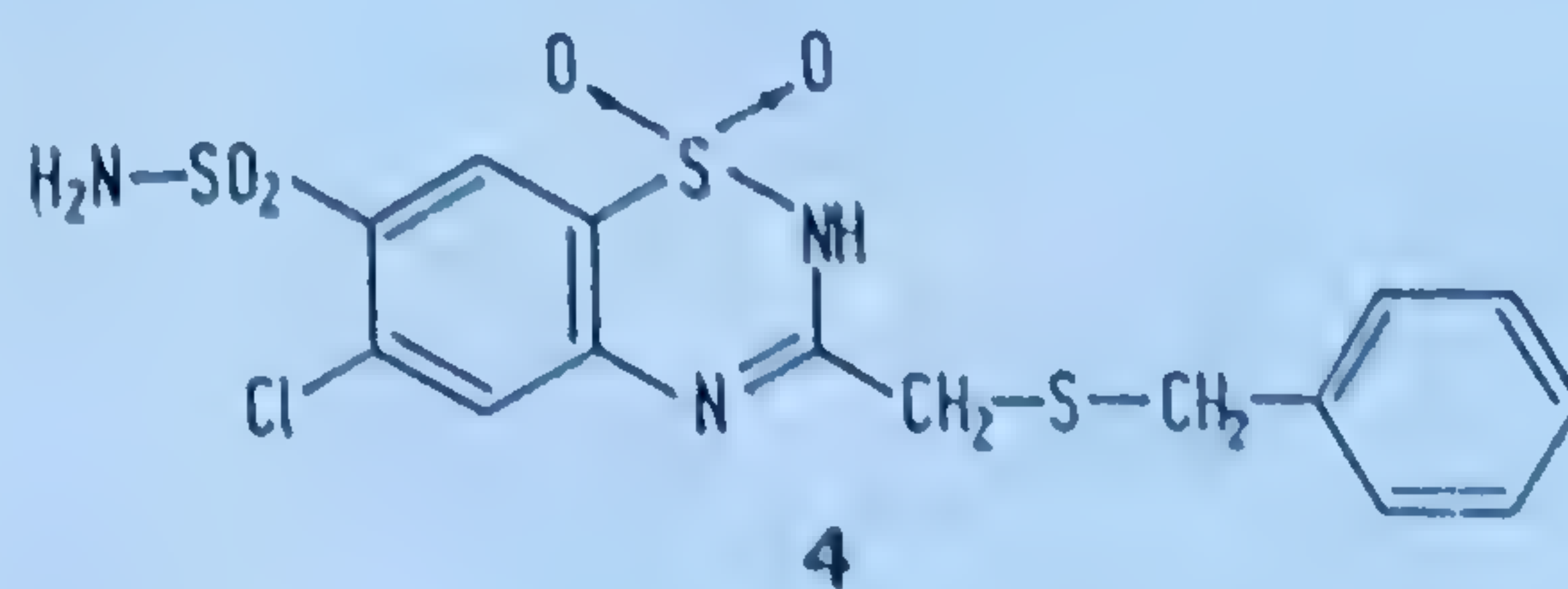
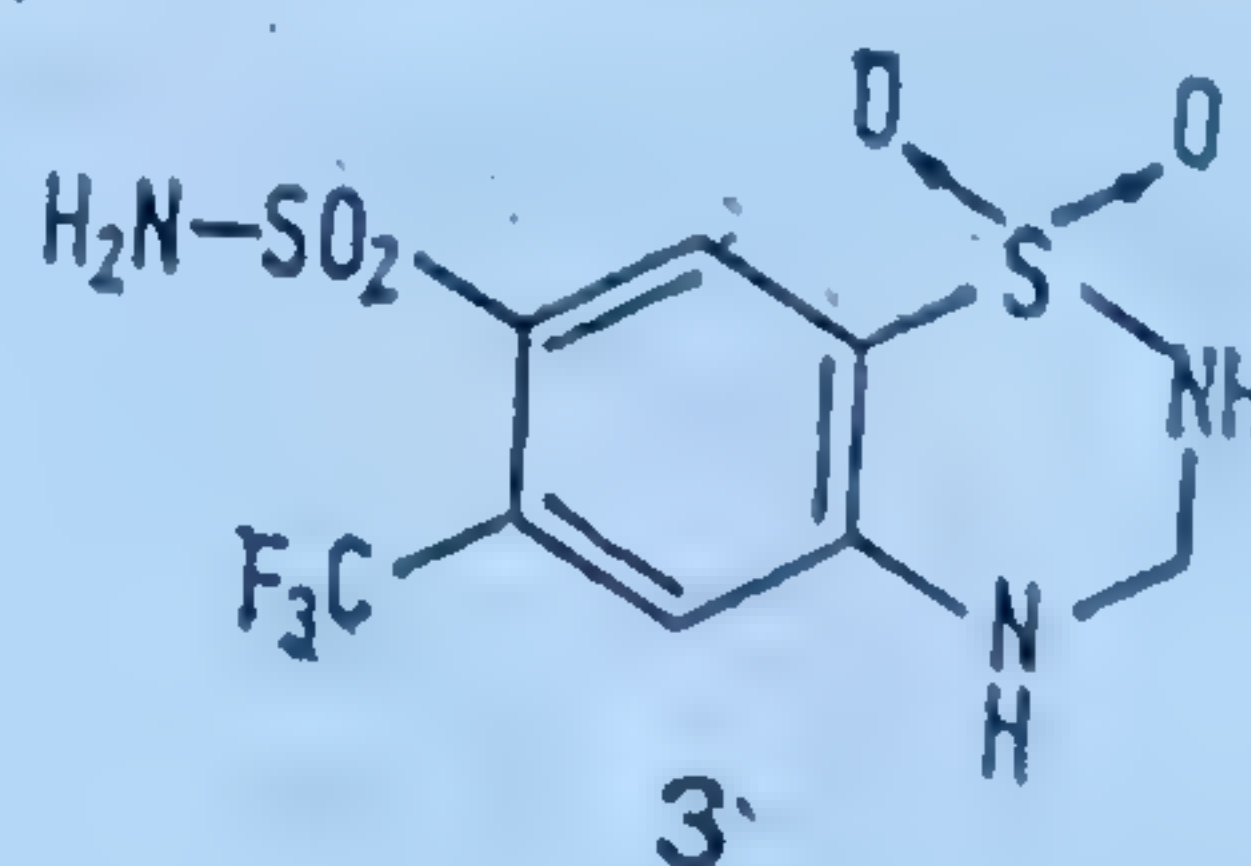
DIURETICE, grup de substanțe chimice care cresc cantitatea de urină eliminată prin rinichi. Mecanismul de acțiune se poate referi la creșterea filtrării glomerulare sau la scăderea reabsorbției tubulare. (Glomerulul este parte a rinichiului unde se produce filtrarea singelui.) Activitatea la nivelul glomerulului este foarte ridicată, în 24 h se filtrează și se obțin cca 20 l urină primară. Aceasta trece la nivelul tubilor renali—parte a rinichiului unde se desfășoară reabsorbția elementelor necesare organismului—in proporție de cca 99 %, rezultând cca 2 l de urină definitivă. Se poate observa că acțiunea de diminuare a reabsorbției tubulare are efecte diuretice de intensitate mult superioară. În mod fiziologic, volumul urinei este influențat de cantitatea și concentrația soluțiilor ingerate, de prezența ADH-ului (hormon antidiuretic retrohipofizar), influențat la rândul său de osmolaritatea lichidelor biologice. Ingestia de apă în cantitate mai mare produce hipoosmolaritate, care reduce secreția de ADH. Este mecanismul osmotic al acțiunii diuretice a apei și a manitolului (alcool hexahidroxic) utilizat în soluții apoase de 20%. Compoziția electrolitică a urinei este în funcție de activitatea tubilor renali (concentrația în ioni de sodiu, clor, potasiu și hidrogenocarbonat), iar efectul diuretic este în funcție de concentrația electrolitică a urinei, știind că fiecare ion antrenează eliminarea unui echivalent izotonic de apă. Numeroase plante conținând principii diuretice naturale cu mecanism necunoscut sînt folosite încă din antichitate sub formă de cealuri: *Equisetum herba* (Coada calului), *Cerasorum stipites* (Cozi de cireș), *Maldia stigmata* (Mătase de porumb). De asemenea bazele xantice (Teofilina, Teobromina, Cafeina) determină o diureză predominant apoasă (concentrație redusă în electroliti), prin îmbunătățirea circulației renale (creșterea filtrării glomerulare). Sînt întrebunțate ca și cealurile în asociație cu d. sintetice sau în tratamente de întreținere.

De-a lungul anilor numeroase structuri chimice au dovedit acțiune diuretică. Primele, sintetizate prin anul '60, au fost structurile care conțineau mercur denumite d. *mercuriale*. Acțiunea lor se bazează pe afinitatea mercurului față de tiolul din grupările sulfhidrilice ale succindehidrogenazei (enzimă interesată în mecanismul de reabsorbție a tubilor renali), care, fiind blocată, nu-și îndeplinește rolul său fiziologic și

determină o scădere a capacității de reabsorbție, în special a ionului de sodiu. Acesta este eliminat împreună cu un celăl

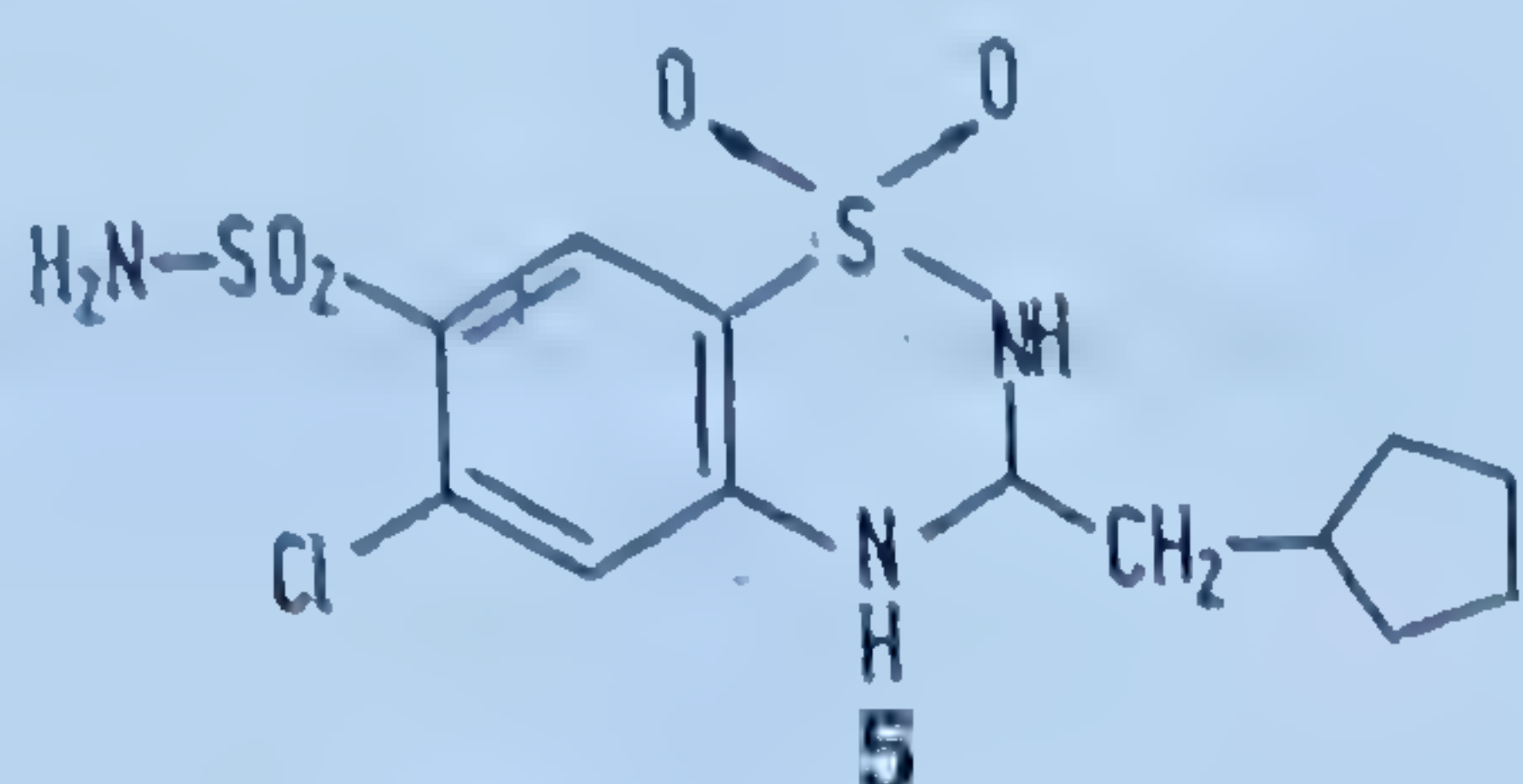


valent osmotic de apă. Acțiunea d. mercuriale este puternică, o singură administrare intramusculară pe săptămână elimină 5 — 10 l de urină. Cel mai cunoscut compus este Mercurofilina (1). O altă categorie de compuși chimici cu acțiune diuretică este cea a *benzotiazidelor*. Primul compus din această clasă a fost studiat de Beyer (1958) și denumit Clorotiazidă (2); a fost descoperit în urma unor cercetări pentru găsirea de hipotensive. Clorotiazida și, ulterior, Hidroclorotiazida, sintetizate și în R.S.România, au constituit primele d. denumite *salurelice*, deoarece efectul diuretic se referă în special la eliminarea ionilor de sodiu și de clor, în cantitate aproape egală, fiecare ion antrenând eliminarea unei cantități echivalente de apă. Salurelicele nu influențează filtrarea glomerulară. Ca un efect nedorit se constată eliminarea de ioni de potasiu, care, după administrare îndelungată a d. salurelice, determină fenomene de hipopotasemie (reducerea potasiului din sînge), care se combate prin asocierea la tratament a clorurii de potasiu. Ulterior, au fost sintetizați numeroși alți compuși din aceeași clasă, unii cu calități îmbunătățite: Hidroflumetiazidă (3), Benzotiazidă (4), Ciclo-pentiazidă (5). Au urmat cercetările lui Maren, care studiază un mare număr de sulfonamide pentru activitatea lor de inhibiție a anhidrazei carbonice, enzimă existentă în tot organis-

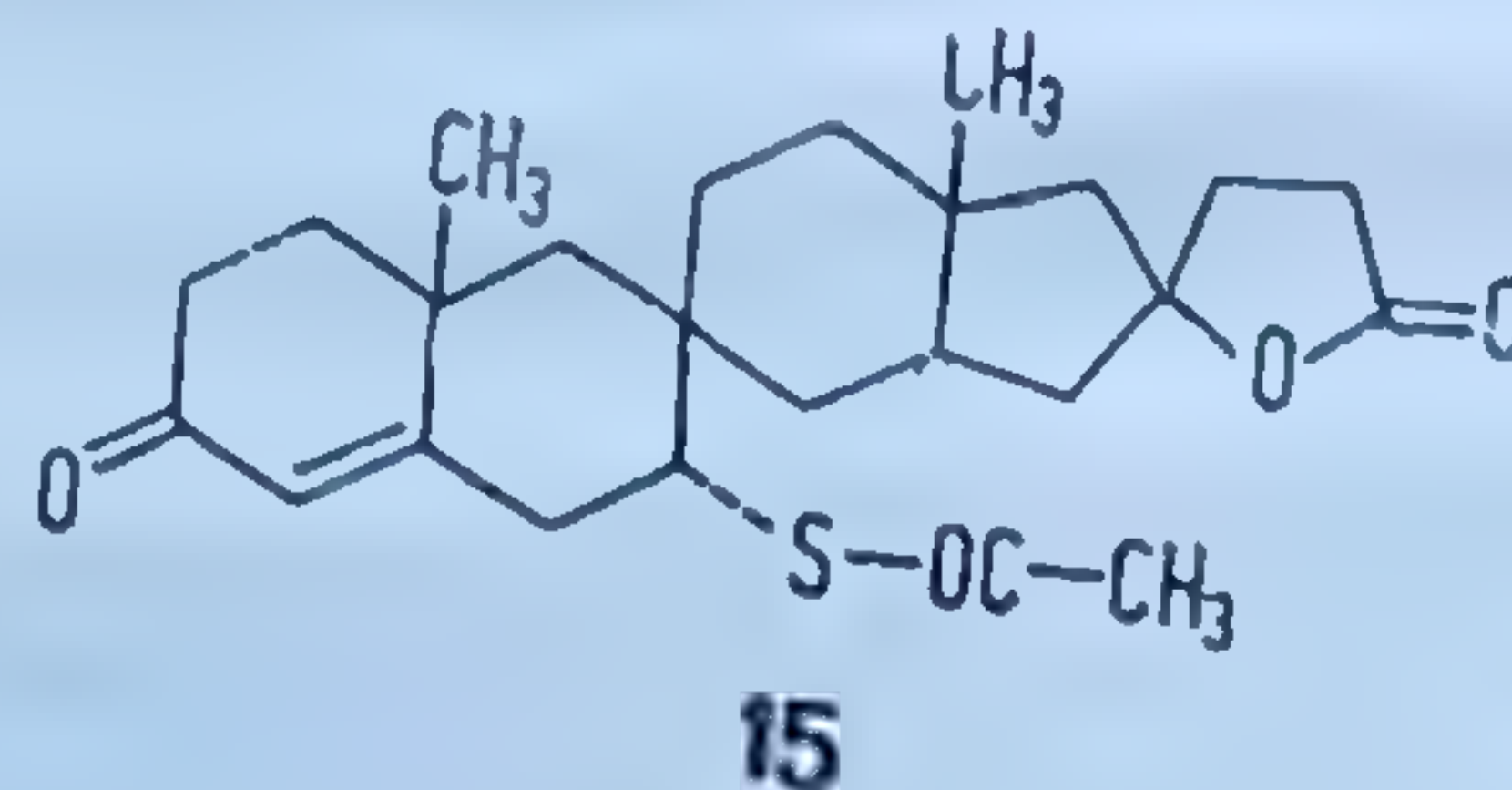
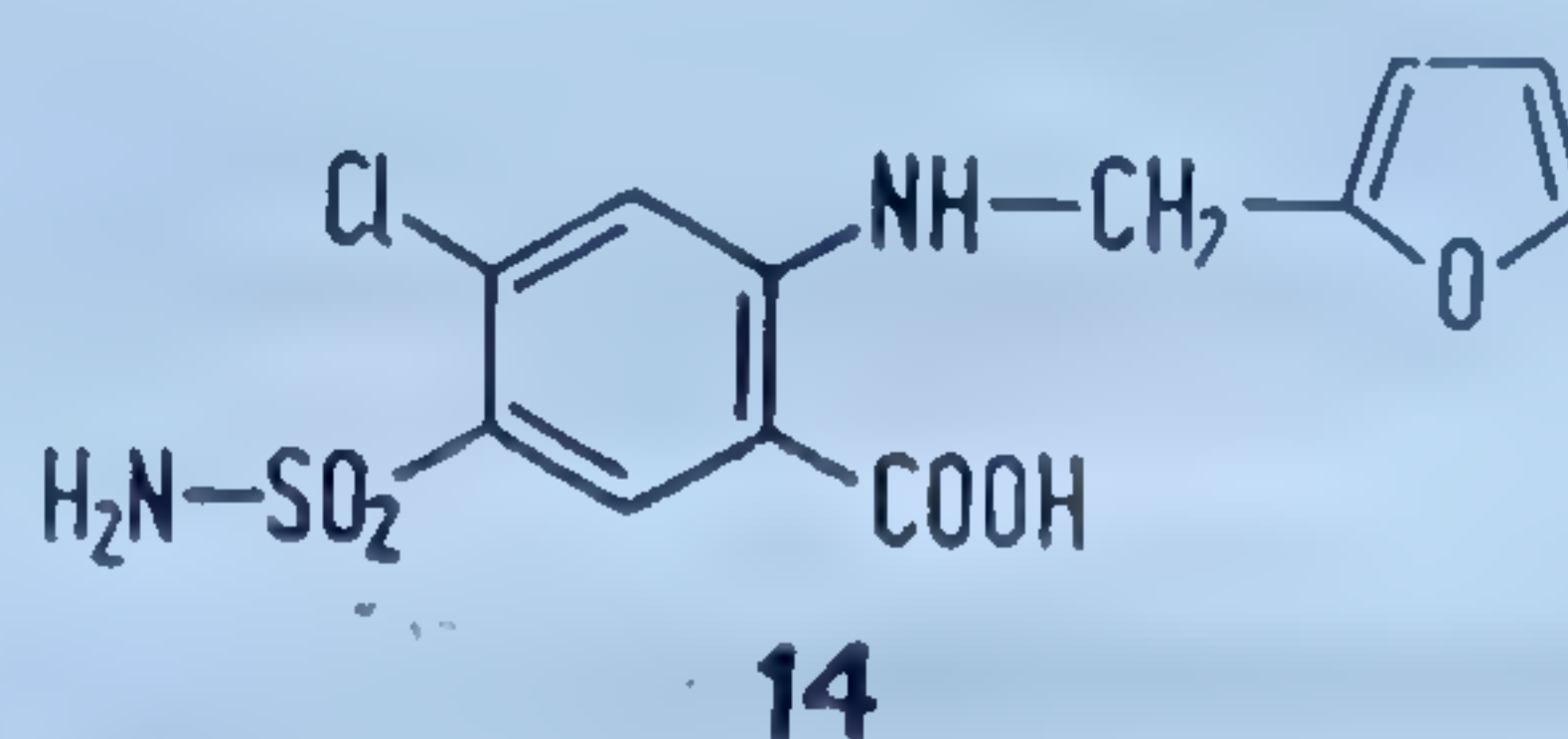
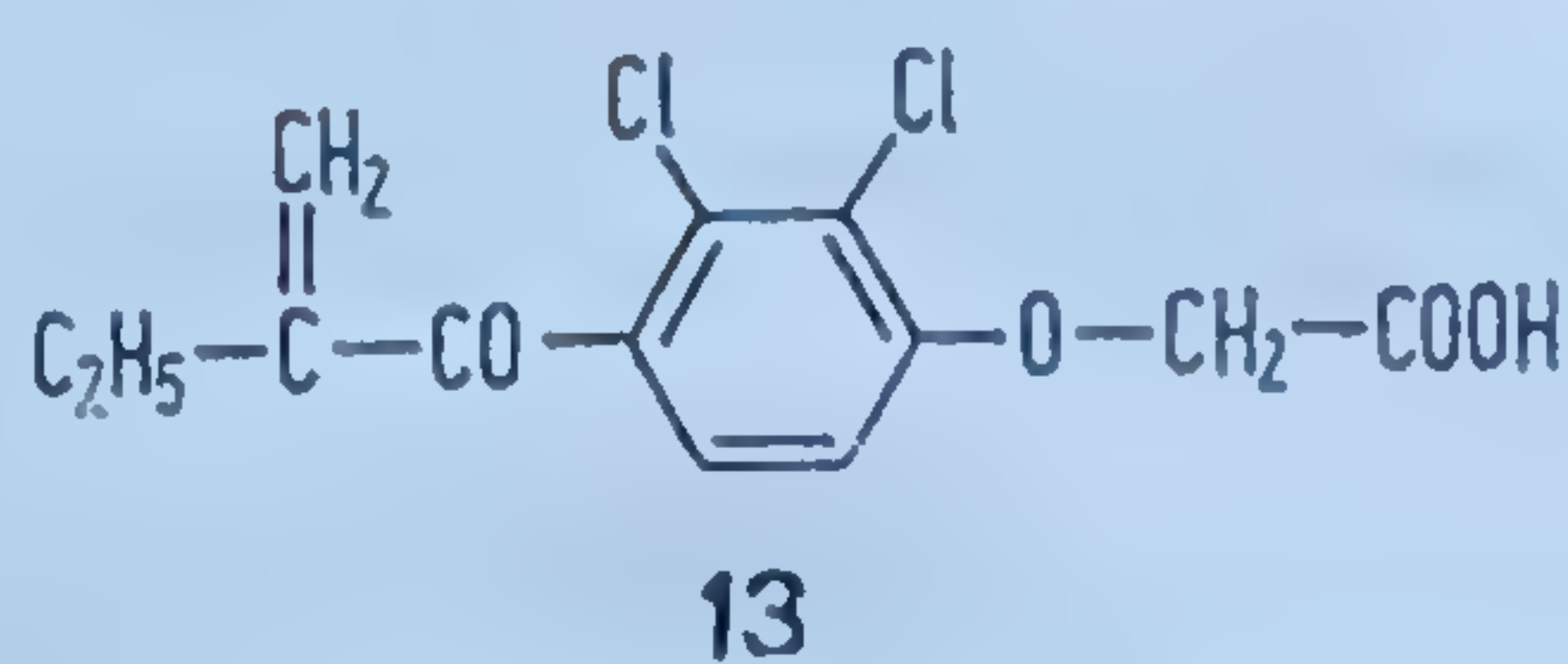
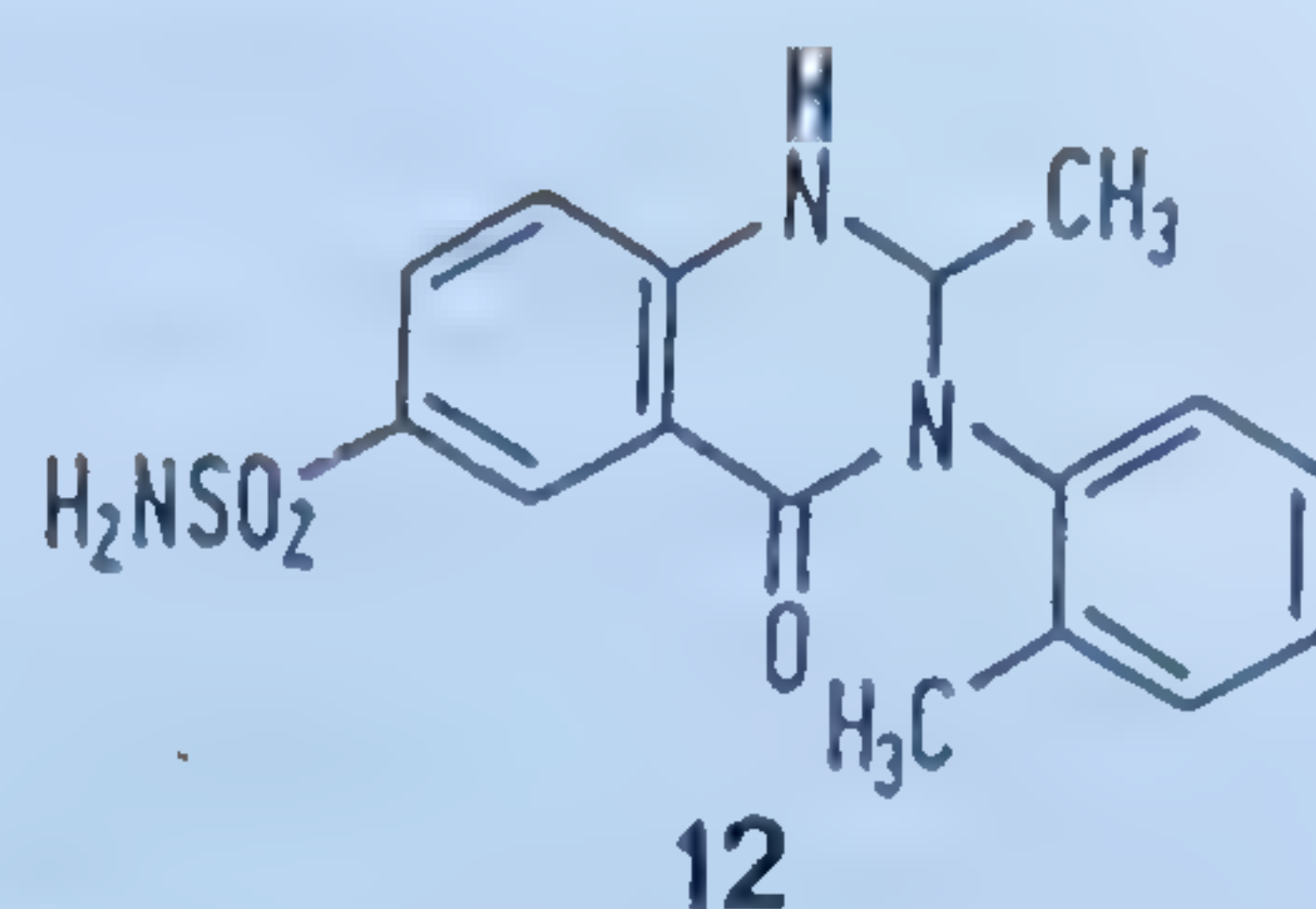
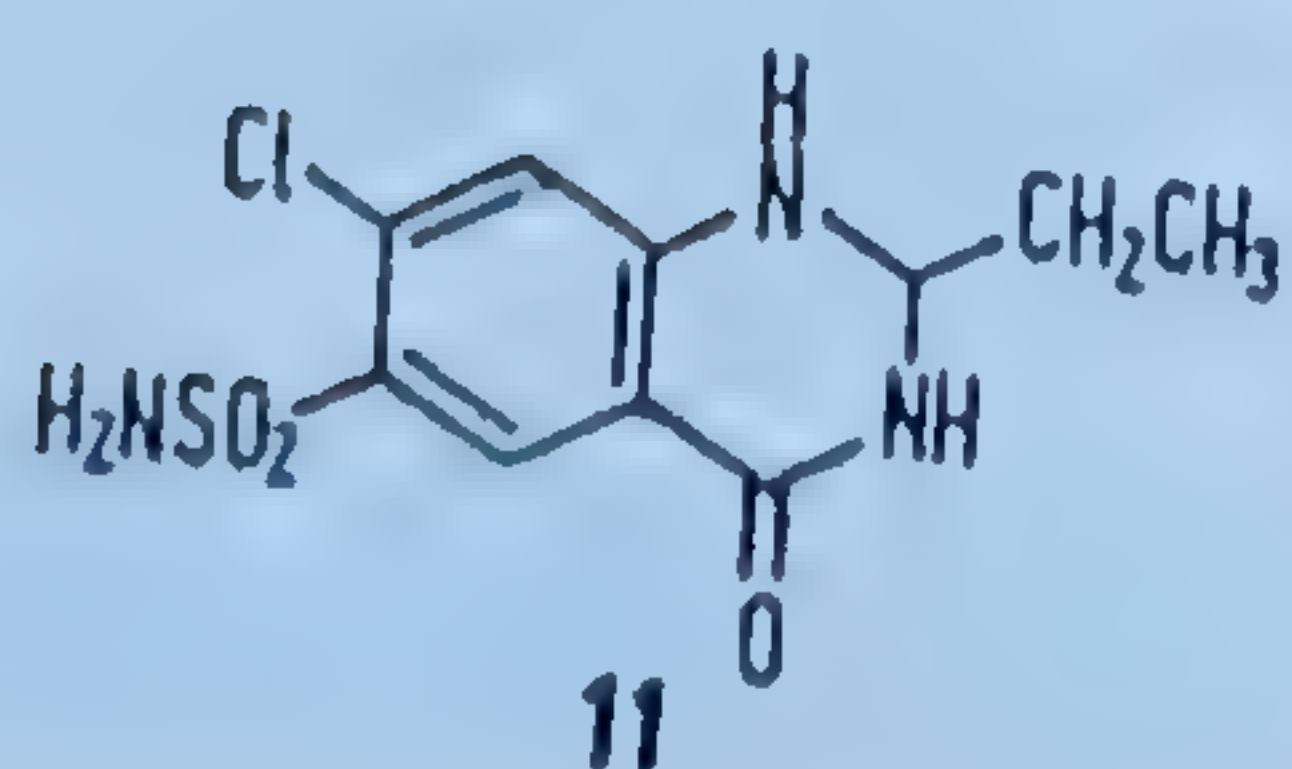
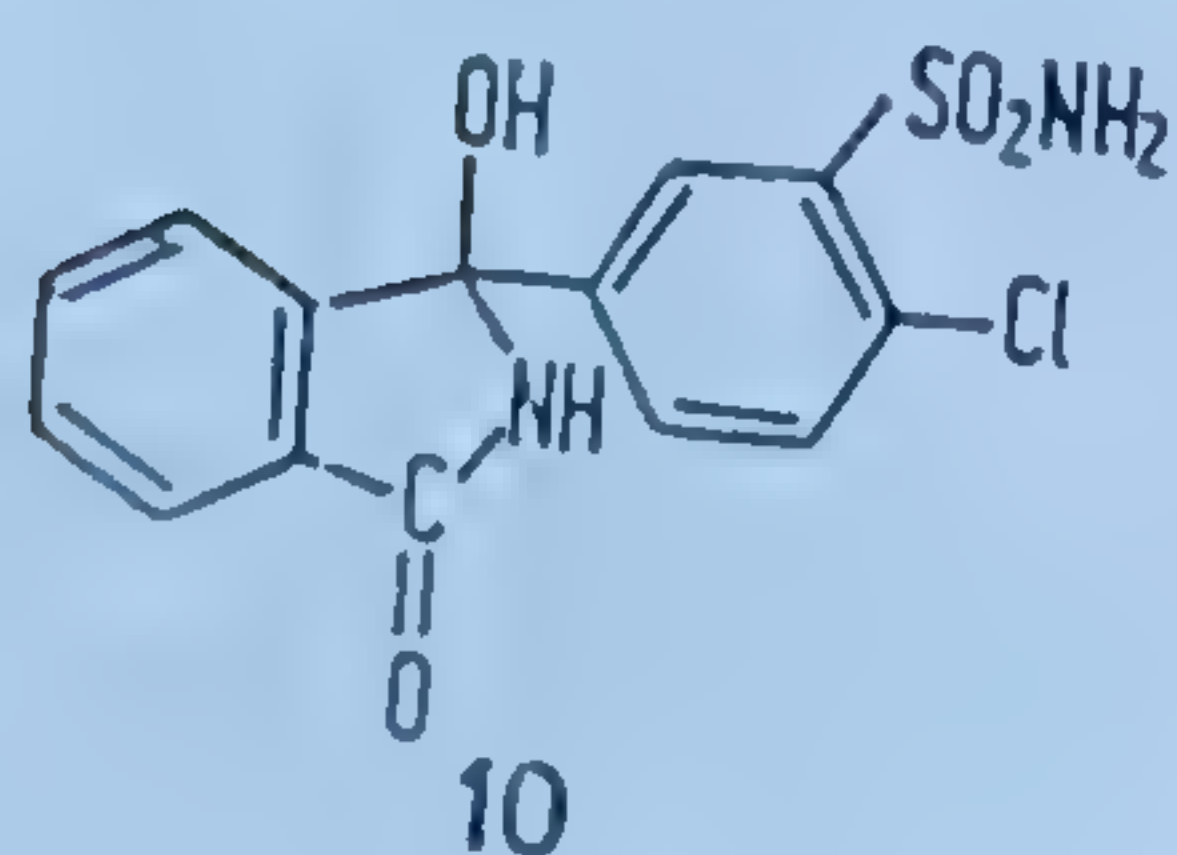
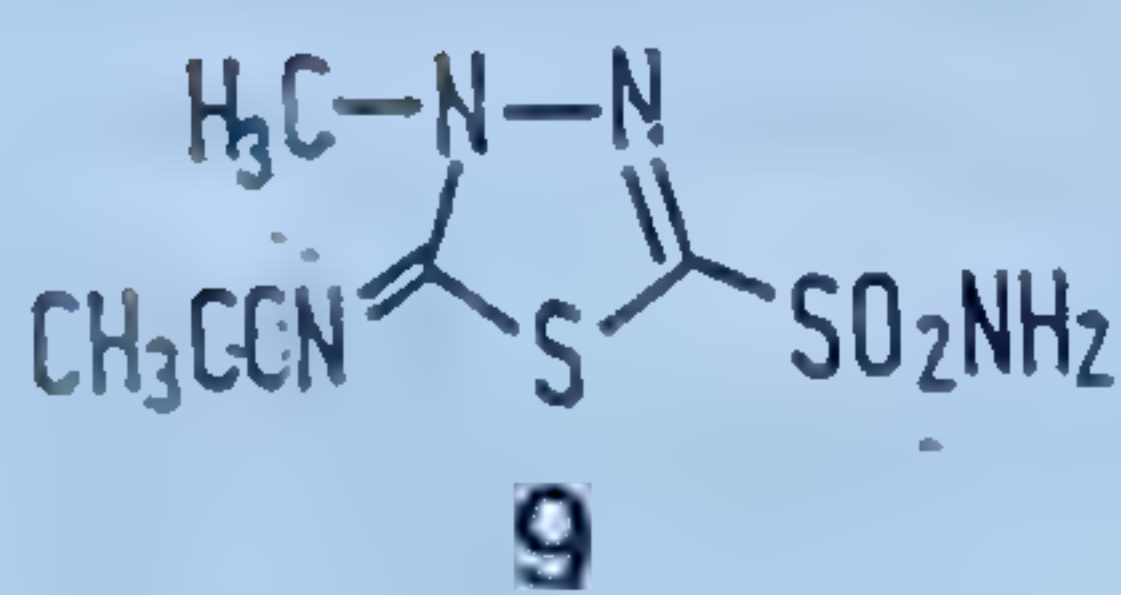
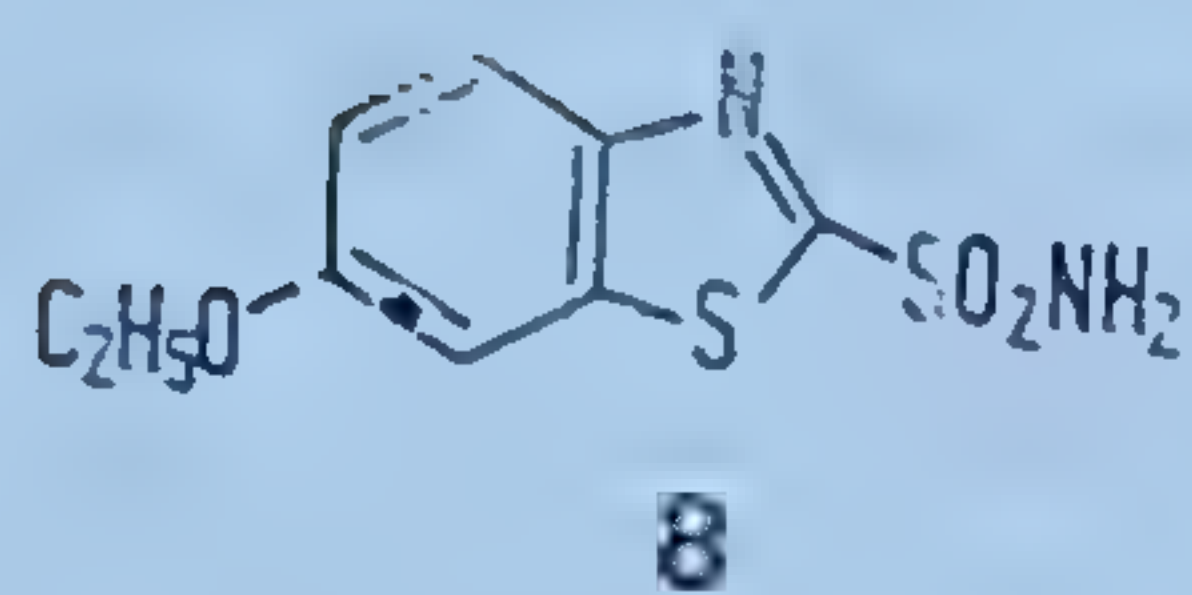
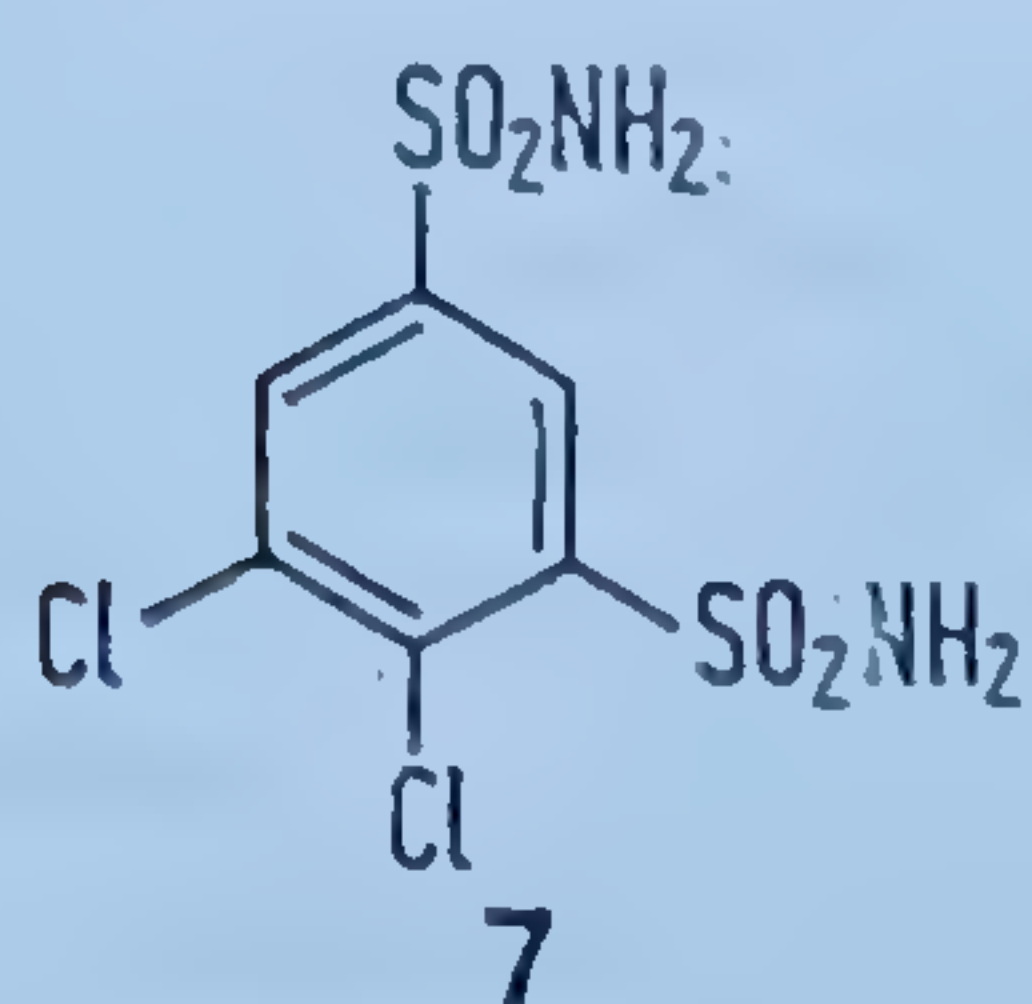
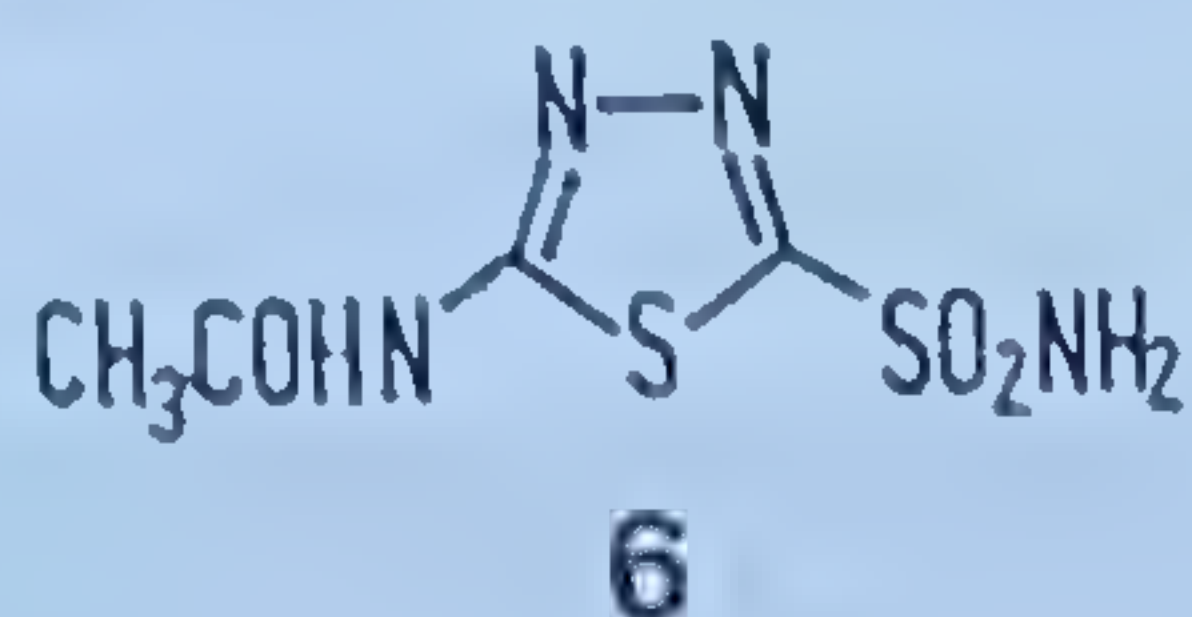


mul, dar mai ales în tubii renali, în hematii și mucoasa gastrică, cu rol de a cataliza reacția reversibilă dintre dioxidul de carbon și apă, cu formarea acidului carbonic. La nivelul

tubilor renali, inhibiția anhidrazel carbonice scade viteza de formare a acidului carbonic, diminuează ionii de hidrogen, conducând la eliminarea unor cantități crescute de ioni de sodiu, care atrag o cantitate echivalent osmotică de apă,

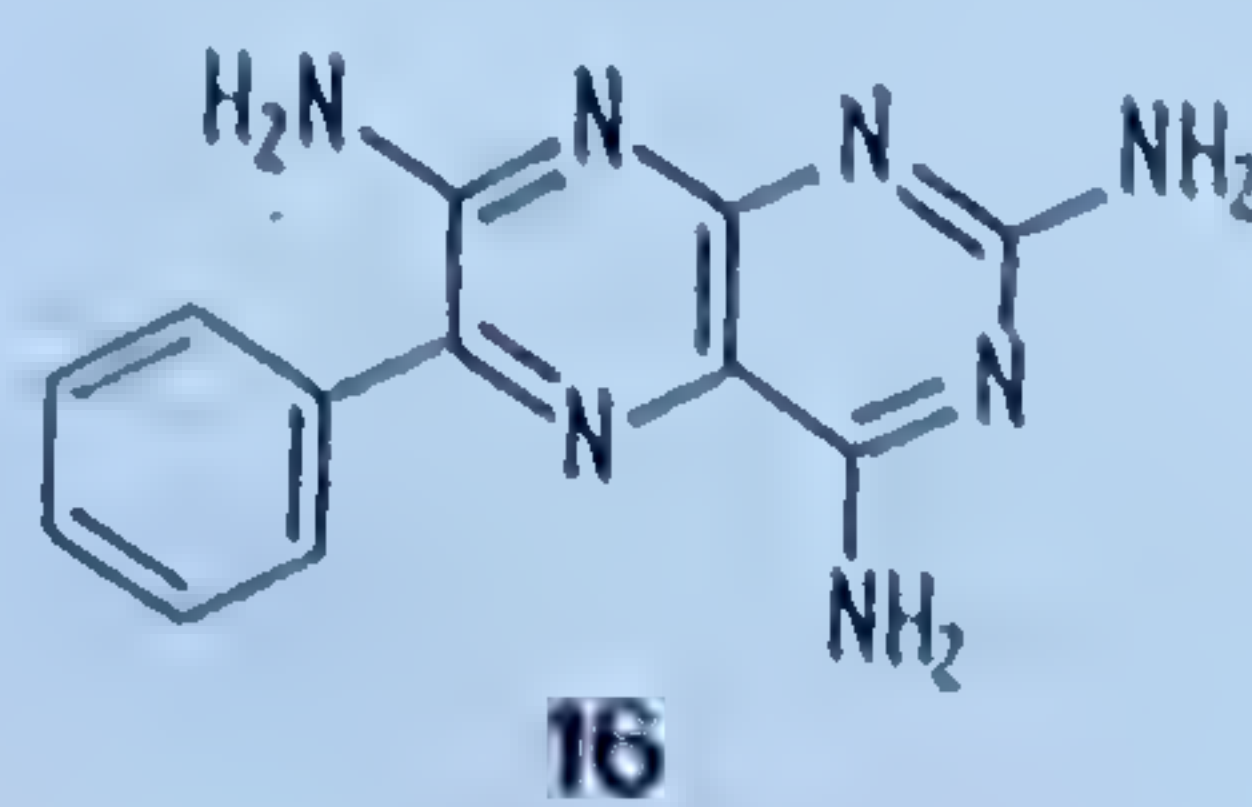


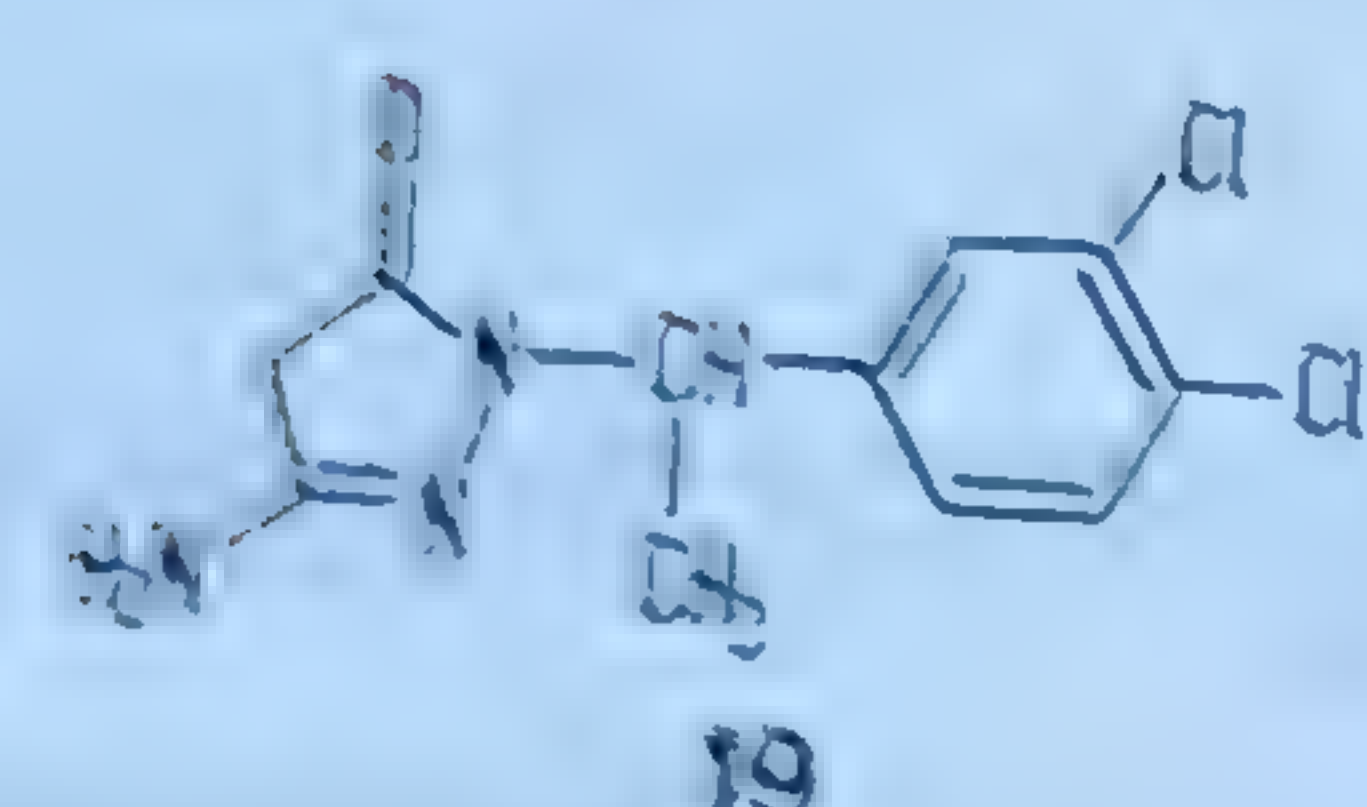
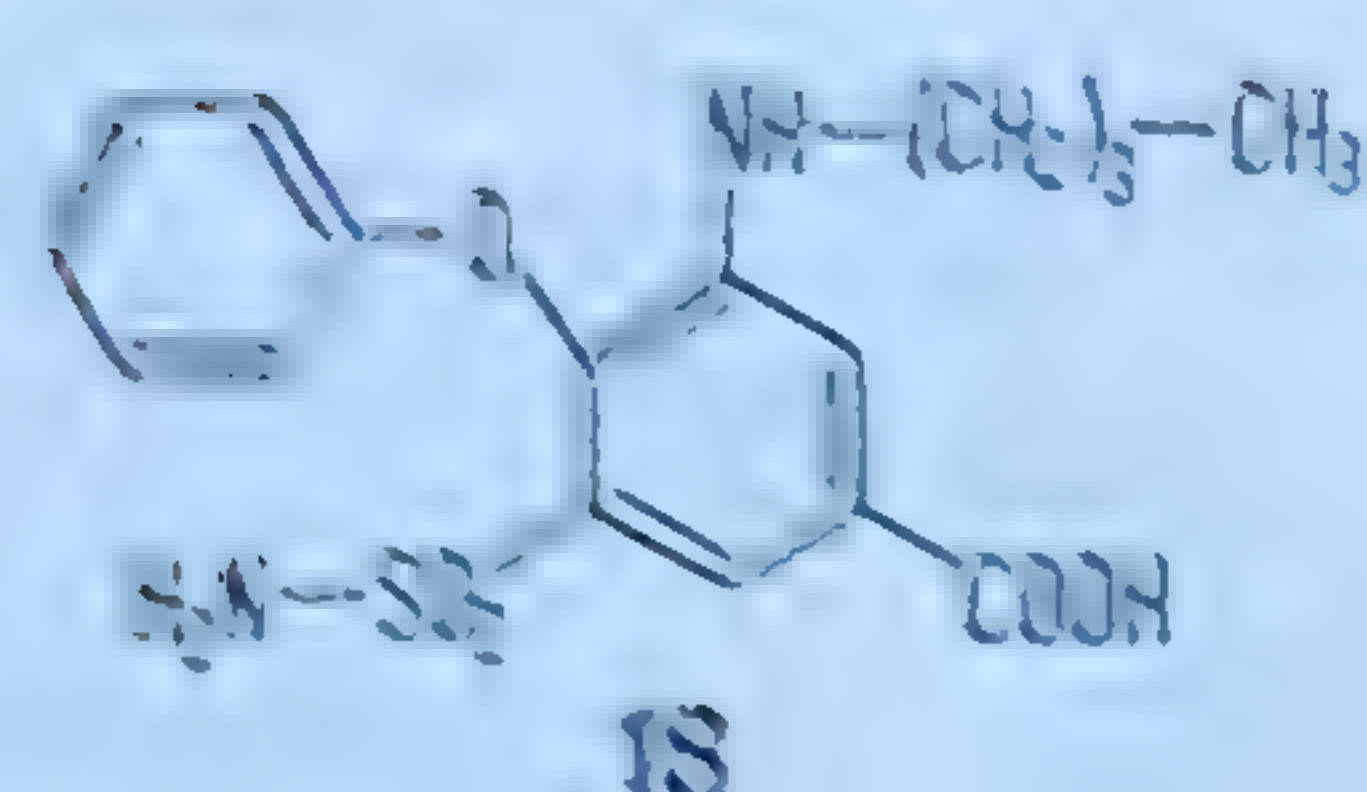
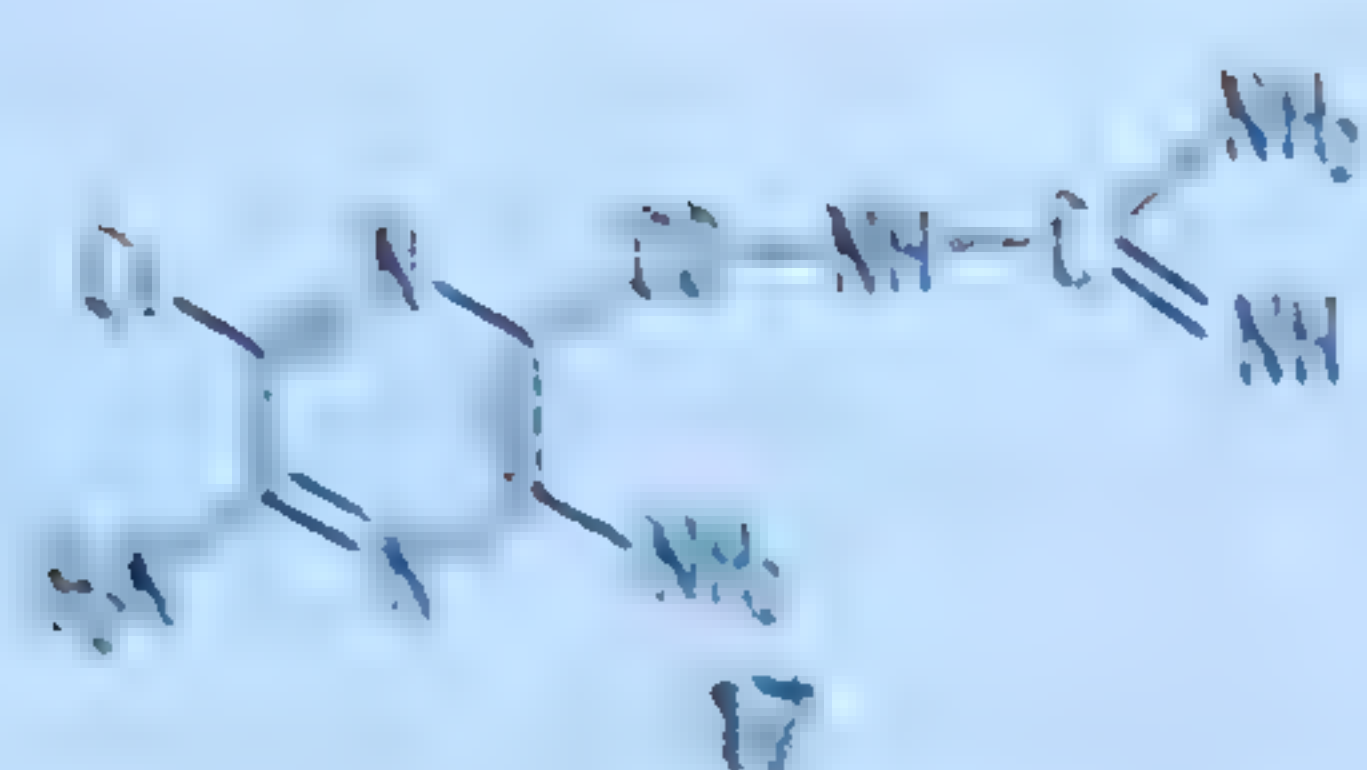
dar și ioni de hidrogenocarbonat, determinând o diureză crescută. Se produce și o eliminare tubulară de ioni de potasiu, ca efect nedorit. Cel mai cunoscut dintre acești produși este Acetazolamida (6).



În afara acțiunii diuretice, aceasta mai posedă acțiune de scădere a presiunii oculare (utilizată în glaucom) și efecte antiulceroase (produsul românesc Ulcosilvanil). Ulterior s-au sintetizat și alți derivați cu proprietăți asemănătoare: Dichlorfenamida (7), Etozolamida (8), Metazolamida (9), precum și: Clortalidona (10), Chinetazona (11), Metolazona (12). O altă clasă de d., cu mecanism de acțiune apropiat de cel al benzotiadiazinelor, este propusă de Schultz (1962). Cele mai utilizate sunt: Acidul etacrinic (13), Furosemida (14).

Efectul diuretic este puternic, se referă tot la inhibiția reabsorbției tubulare a ionilor de sodiu, de clor și de potasiu, mai puțin de hidrogenocarbonat pentru Furosemidă, și mai puțin de potasiu pentru Acidul etacrinic. Încă din 1959, Kagawa studiază și propune ca diuretic Spironolactona (15) cu mecanism de acțiune cu totul diferit de precedentele d. Aceasta prezintă proprietăți de antagonizare a aldosteronului, adrenocorticosteroid ce intervine în reglarea balanței apei și a electroliților, diminuând excreția ionilor de sodiu la nivelul tubilor renali. Antagoniștii aldosteronului, acționând competitiv prin analogie structurală, determină scăderea reabsorbției tubulare cu creșterea excreției ionilor de sodiu și de clor, împreună cu apa corespunzătoare. Potasiul nu este influențat sau chiar eliminarea sa scade. Alte două structuri care prezintă avantajul unui efect saluretic cu o slabă influență asupra potasiului sunt: Triamteren (16) și Amilorid (17). Mai recent (1972) au fost introduse în terapie Bumetamida (18) și Muzollmina (19).





DIVINILBENZEN, $(C_6H_5)_2C=CH_2$, orto-, meta-, para-, lichid în color cu miros caracteristic. Date fizice ale d. sint prezentate în tabelul 1. D. a fost descoperit și utilizat înainte de a se fi făcut cunoscut prin cercetările efectuate de Staudinger asupra polimerilor cu masă moleculară ridicată (anii 1935—1937). Staudinger a observat că o cantitate foarte mică (0,002 — 0,01%) de d. prin copolimerizare cu stirenul conduce la un copolimer asemănător polistirenului, cu diferența că este insolubil, fapt explicat prin formarea unei structuri ramificate. Totodată s-a constatat că prin copolimerizarea cu diverși monomeri se obțin produse cu proprietăți superioare, ca de exemplu: rezistența la temperaturi ridicate, solubilități mici și proprietăți electrice bune. Polimerii d. nu se pot produce prin injecția, pentru că nu au un domeniu de topire și prezintă o vâscozitate foarte ridicată. Datorită mării reac-tivității a d. — polimerizează foarte ușor chiar la 0°C — concentrația d. în produsul comercial este de până la 50%.

D. se obține industrial prin dehidrogenarea catalitică a unui amestec de izomeri ai dietilbenzenului. Dehidrogenarea poate avea loc în sistem înserm sau adiabatic, la temperaturi cuprinse între 500 și 670°C, raport de diluție abur/hidrocarbură: 3 — 4/1. Catalizatorii utilizați sint de tipul Fe, Cr, K cu, sau fără, diferite adăesuri Perioade (la un conținut de maxim

15% CO în gazele de reacție) catalizatorul se regenerează cu abur supracălzit. Amestecul de reacție se supune rectifi-cării sub vid înaintat și în prezență de inhibitori, de unde rezultă produsul comercial cu 40 — 50% d. și 60 — 50% etilvinilbenzen. Produsul comercial se inhibă cu cea 200 ppm p-terț-butil catechol, care prezintă avantajul, față de sulf sau unii inhibitori de tip fenolic, că nu trebuie să fie înălțurat în cele mai multe utilizări ale d. În cazul în care este necesară înălțurarea inhibitorului, aceasta trebuie să se facă prin tratare cu soluții de NaOH 15 — 20%, spălare cu apă distilată până la neutralizare și uscare și nu prin distilare.

La fabricarea d. prin dehidrogenarea dietilbenzenilor se obțin etilvinilbenzenii, în cantitate mai mare decât d., care polimerizează în același mod ca și stirenul. Meta-etilvinilbenze-nul are următoarele proprietăți: p.f. 190,1°C, p.c. — 101,3°C, d_{20} 0,8945, n_D^{20} 1,5352. D. poate fi obținut și pe indivizi (orto-, meta-, para-) prin metode care nu și-au găsit aplicabilitate industrială. Prin reacția Grignard cel trei izomeri se obțin prin tratarea ftalaldehidelor corespunzătoare cu bromură de metil-Mg, urmată de deshidratarea carbinolilor la izomerii corespunzători ai d. Para-d. se poate obține prin oxidarea dietilbenzenilor la diacetilbenzeni; p-diacetilbenzenul este separat ușor de o- și m-diacetilbenzeni, prin cristalizare, și este apoi transformat în p-d. prin hidrogenare, urmată de deshidratare.

D. se utilizează la obținerea polimerilor ramificați. Copolimeri ai d. și stirenului, tratați chimic, se utilizează ca rășini schim-bătoare de ioni, fire, filme laminate și izolatori dielectrice de înaltă frecvență. Copolimeri ai d. cu metacrilonitrilul și metacrilatul de metil se utilizează la fabricarea plăcilor de imprimare. Copolimeri ai d. cu monoolefine lineare intră în compoziții de cauciuc, iar d. se poate utiliza și drept compo-nent în cauciucul butadien-stirenice și în compoziții vulca-nizabile. D. formează cu uleiuri sicative compoziții utilizabile ca izolatori electrice, iar polimerizarea d. în prezență de cupru duce la formarea polimerilor colorați. D. se copolimerizează și cu butadiena, esteri sau eteri nesaturați, cu acetat de vinil etc.

Bibl.: Boundy, Ray, H., Styrene, its Polimers Copolimers and Derivalives, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1952; Ullmanns Encyclopedie der Technischen Chemie, vol. 16, Urban und Schwarzenberg — München, Berlin, 1965; Neni-țescu, C. D., Chimie organică, vol. 1, Ed. Didactică și Peda-gogică, București, 1973.

DOCTORIZARE, operație de transformare a mercaptanilor în disulfuri neagresive, denumită „îndulcire” (sweetening), practică în cazul benzinei și al distilatelor ușoare, prin pro-

Tabelul 1

Date fizice ale divinilbenzenilor

	Masa molecu-lară	Punct de fierbere °C	Punct de fierbere × mmHg °C	Punct de congelare °C	Densitate	n_D^{20}
o-Divinilbenzen	130,2	—	P.f. ₁ 45...46	—	—	$n_D^{20} = 1,5751$
m-Divinilbenzen	130,2	109,5	P.f. _{1,3} 47...48	—66,9	d_{20} 0,9289	$n_D^{20} = 1,5774$
p-Divinilbenzen	130,2	—	P.f. ₁₀ 78...79	—28; —29	—	$n_D^{20} = 1,5883$
Produs comercial cu 45% divinil-benzen (12% o, 74% m, 14% p), 50% etilvinilbenzen și 1% dietilbenzen (DOW Chem. Co.)		105	P.f. ₁₀ 70...80 (40% divinilben-zen + 60% etilvinilbenzen)	—47	d_{25} 0,9182	$n_D^{25} = 1,5580$

cedul „doctor”. Aceste produse pot conține hidrogen sulfurat, mercaptani, sulf elementar etc., care conferă miros urt, corozivitate față de metale etc. În procedul inițial, tratarea se face cu o soluție de plumbit de sodiu (litargă și hidroxid de sodiu), în prezența unei proporții minime de sulf elementar. Plumbitul de sodiu reacționează cu mercaptanii, cu formare de mercaptide de plumb, solubile în produsul petrolifer. Sulful adăugat transformă mercaptidele în disulfuri, care au miros plăcut și care rămân dizolvate în produs. Reacțiile principale sînt:



Soluția doctor uzată se regenerează prin suflare cu aer la temperaturi cuprinse între 80 și 110°C. Sulfura de plumb se transformă în plumbit de sodiu; în același timp se formează tiosulfat și sulfat de sodiu. În alte procedee bazate pe oxidarea cu aer sau oxigen, d. se face în prezență de sulfură de plumb sau clorură cuprică. În prezent, d. se realizează mai ales prin oxidare cu aer, în prezența unui inhibitor de oxidare, ca N,N'-di-5-butil-p-fenilendiamina (Topanol M). Inhibitorul funcționează drept catalizator și deci nu se consumă în reacție, rămînînd disponibil în benzină ca antioxidant. Procesul se aplică la benzinele cu conținut mic de mercaptani, pînă la cca 0,002% sulf mercaptanic. Benzinele care conțin hidrocarburi nesaturate (olefine, diolefine) se d. mai repede decît cele constituite numai din hidrocarburi saturate (parafine și naftene) și aromatice. Benzina se spală în prealabil cu hidroxid de sodiu pentru eliminarea hidrogenului sulfurat, a mercaptanilor inferiori, tiosenolilor etc. Ultimii se d. foarte repede, dar lasă o concentrație mare de peroxizi instabili, care favorizează formarea gumelor. Cantitatea necesară de inhibitor este cea folosită pentru protecția benzinei contra formării gumelor, adică 6–60 g/m³. Cantitatea teoretică de oxigen pentru oxidarea mercaptanilor în disulfuri și apă este de 0,25 mol oxigen/mol sulf mercaptanic. În practică este necesară o cantitate mai mare (0,3 – 0,5 mol oxigen/mol sulf mercaptanic), deoarece se formează, de asemenea, alcoolii, aldehide, peroxizi. Cantitatea de aer necesară pentru 1 000 volume de benzină este, în general, de un volum pentru fiecare 0,001% sulf mercaptanic. Oxidarea se face în prezență de hidroxid de sodiu; ionii de mercaptide se oxidează mai repede decît mercaptanii. Temperatura optimă este de cca 30°C. Aplicarea procedurii este indicată acolo unde există spații de depozitare, deoarece reacția continuă în rezervor dacă în benzină mai există soluție de hidroxid de sodiu în suspensie. Față de alte procedee, d. cu inhibitori este avantajoasă (nu necesită instalație costisitoare), iar benzina nu se contaminează, de exemplu, cu sulf sau cupru. Un procedeu (Merox), pe lângă oxidarea catalitică a mercaptanilor în disulfuri, prevede chiar și eliminarea disulfurilor în una din variantele în care se aplică. Catalizatorul este pe bază de combinație chelatică din grupa de metale a fierului sau italcianină de cobalt. Benzina tratată are de obicei miros plăcut, controlul d. se execută prin contactarea benzinei cu plumbit de sodiu și floare de sulf, proba fiind negativă dacă nici benzina, nici sulful nu se colorează apreciazabil. Reacția este foarte sensibilă; proporția minimă de sulf mercaptanic necesară pentru proba pozitivă variază între 0,0008 și 0,001%.

Bibl.: Rădulescu, G. A., *Sur le traitement de l'essence de cracking en phase vapeur*, în *Moniteur Pétrole Roumain*, III–IV, 1945; Rădulescu, G. A. ș.a., *Fabricarea produselor petrolifere*, Ed. Tehnică, București, 1970.

n-DODECAN, C₁₂H₂₆, hidrocarbură alifatică cu 12 atomi de carbon, solubilă în alcool, acetonă, eter, insolubilă în apă; p.f. 216,278°C, p.c. –9,587°C; d₂₀ 0,74800 g/cm³, viscozitate la 20°C 1,503 mPa·s, indice de refracție la 20°C 1,42100; căldura specifică la 25°C 280,510 J/kmol·K; căldură de evaporare la 25°C 61,310 kJ/mol; căldură de topire:

35,881 kJ/mol; căldură de ardere: 7580,076 kJ/mol; entalpie de formare la 25°C: –231,066 kJ/mol; entropie la 25°C: 622,912 kJ/mol·K; entalpie liberă de formare: 50,074 kJ/mol. Fiind un component al benzinei care conține hidrocarburi C₈ – C₁₂, se obține la distilarea ștelului sau prin sinteză Fischer-Tropsch. Din benzină se separă prin absorbție pe site moleculare speciale. Ca la toate hidrocarburi saturate reacțiile chimice au loc prin ruperea legăturii C–H sau C–C. Reacțiile de cracare termică, oxidare, sulfoxidare, halogenare, sulfoclorurare, nitrare sînt radicalice. Reacțiile ionice au loc numai în prezența unor acizi tari. Prin piroliza n-d. se obțin olefine (etenă, propenă, butene), aromate și acetilene. Se utilizează ca solvent și pentru diverse sinteze organice. Se transportă în butoaie de tablă.

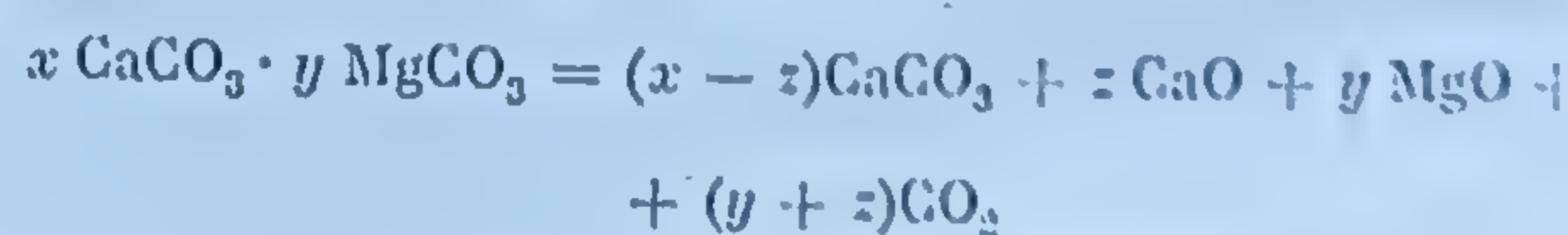
DOLOMIT, carbonat dublu de magneziu și calciu, CaCO₃·MgCO₃, cristallizat în sistemul trigonal sub formă de romboedre, frecvent în mase compacte sau zaharoide, incolore, alb-cenușiu, uneori cu nuanțe gălbui, brune sau verzui. Este transparent, translucid, cu luciu sticlos, duritate 3,5–4, casant, cu clivaj perfect după fața de romboedru (0011) cu spărtură concoidală și d 2,85–2,95. Teoretic conține: 51,2% CaCO₃ și 45,8% MgCO₃ sau 30,4% CaO, 21,9% MgO și 47,7% CO₂. Sub acțiunea radiațiilor catodice prezintă luminescență de culoare roșie portocalie intensă. Prin încălzire nu se topește, ci decrepită, iar oxidul de calciu format colorează flacăra în portocaliu. La rece este descompus de acidul clorhidric foarte lent. Prin încălzire, d., după ce se îndepărtează apa și se ard impuritățile organice, începe descompunerea cu degajare de CO₂. În funcție de gradul de disociere termică se deosebesc: d. *semiarsă* (caustică), d. *arsă* (propriu-zisă), d. *complet decarbonizată*, dar nevitrificată, și d. *vitrică* (arsă pînă la „moarte”).

— **D. semiarsă** (caustică), se obține prin arderea d. la 600... 800°C, fiind un produs în care carbonatul de calciu se păstrează aproape în întregime, pe cînd carbonatul de magneziu se decarbonizează conform reacției:



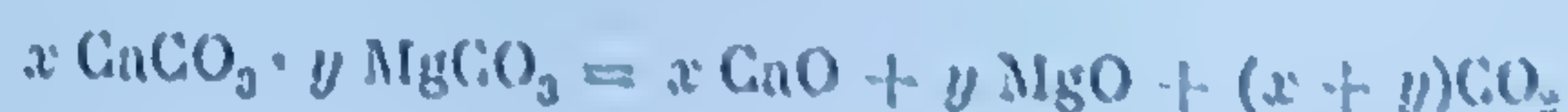
În general, decarbonizarea d. amorfă are loc mult mai repede decît a celor cristaline. Prin amestecare cu apă, d. semiarsă se hidratează și se întărește, în urma reacției ce are loc între hidroxidul de magneziu și carbonatul de calciu. Se utilizează la fabricarea fibrelor.

— **D. arsă** (propriu-zisă) se obține la cca 900°C și conține o cantitate oarecare de CaO și partea neoxidată din CaCO₃:



Produsul obținut, denumit *var cenușiu* sau *dolomit*, prin stingere se umflă mai puțin decît varul ars și are aceleași întrebuințări ca acesta.

— **D. complet decarbonizată** se obține prin ardere la 1000°C, cînd rezultă un amestec de oxizi:

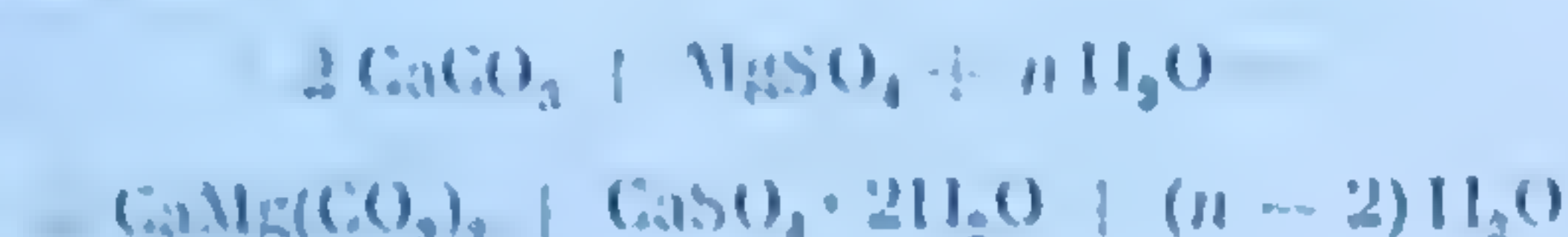


Acest produs se comportă ca varul, însă se stinge mai lent și se întărește mai greu.

— **D. vitrică** se obține prin arderea d. naturală la temperaturi de 1500... 1700°C. Este un material prețios, de calitate superioară, pentru industria metalurgică, fiind utilizat la căptușirea fundurilor și pereților convertizoarelor în cazul procedurii Thomas, precum și pentru construirea vetrei, a peretilor și a pantelor cuptoarelor Siemens-Martin.

D. este un mineral foarte răspîndit, fiind componentul principal al multor roci. Se găsește sub formă de masiv de origine sedimentară și, mai rar, în filono tipice de natură hidrotermală. Formarea lor este legată de reacția sărurilor de mag-

neziat dizolvate în apa mărilor cu produse sedimentare, cum sînt calcarele.

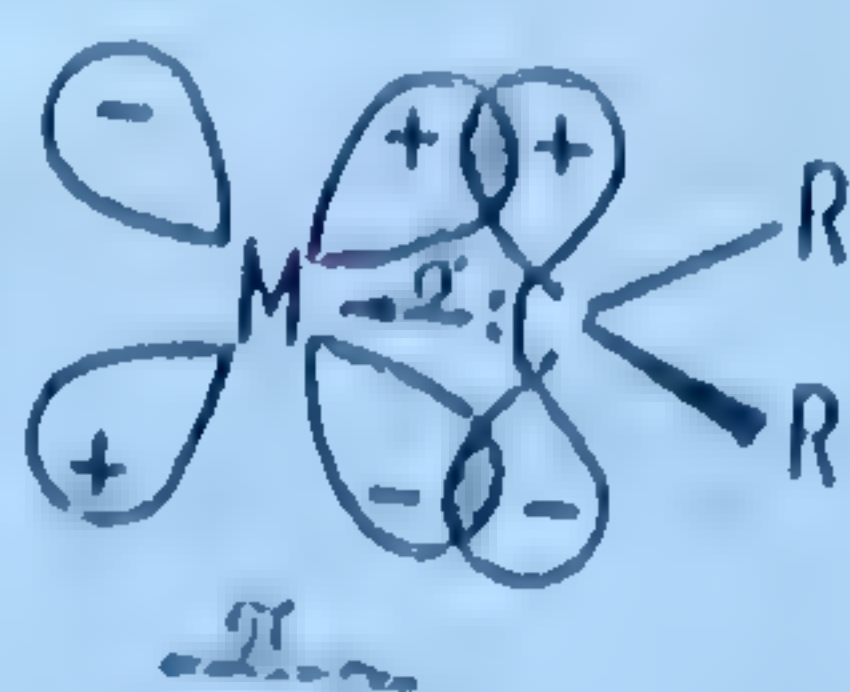


Ca produs intermediar, d. s-a format și pe baza reacției chimice dintre CaCO_3 și MgCO_3 :



d. în sfîrșit, ca un produs de separare din soluții în lagune. Într-o serie de cazuri rocile dolomitice sînt formate mai ales dintr-un amestec de carbonat de calciu și d., o limită desființată neputîndu-se trasa între calcarele dolomitizate și d. propriuzise. Rocile dolomitice care ocupă o poziție intermediară între calcare și magnezite poartă denumirea de *marmură dolomitică* și prezintă o structură cristalină mai mult sau mai puțin fină. Principalele impurități ale d. sînt: SiO_2 , Al_2O_3 , FeO și MnO_2 . D. cu un conținut mare de argilă poartă denumirea de *marne dolomitice*. D. se întrebunțează ca piatră de construcție, la prepararea lianților, a materialelor termolizatoare în amestec cu azbestul, ca material refractar, ca fondant în metalurgie și căptușală bazică în furnalele înalte, în industria sticlei, la fabricarea acidului carbonic, în industria chimică, ca îngrășămint etc. Materialele refractare dolomitice se utilizează în metalurgie pentru căptușirea cuploarelor electrice și Martin, pentru convertizoarele Thomas, pentru cubilourile necesare arderii d., pentru căptușirea cuploarelor rotative utilizate la arderea d. și a kilnurilor de ciment Portland, precum și în metalurgia neferoaselor, de exemplu la fabricarea cuprului. În ceramică, d. se folosește în locul rocilor calcareoase ca fondanți la fabricarea produselor de gresie, a porțelanului izolator și a smalturilor. Importante depozite de d. se găsesc răsplindite în Tirol, Elveția și U.R.S.S. În țara noastră se extrage din depozitele aflate în munții Apuseni, Polana Ruscă, Carpații Orientali, Căvine și Rodna.

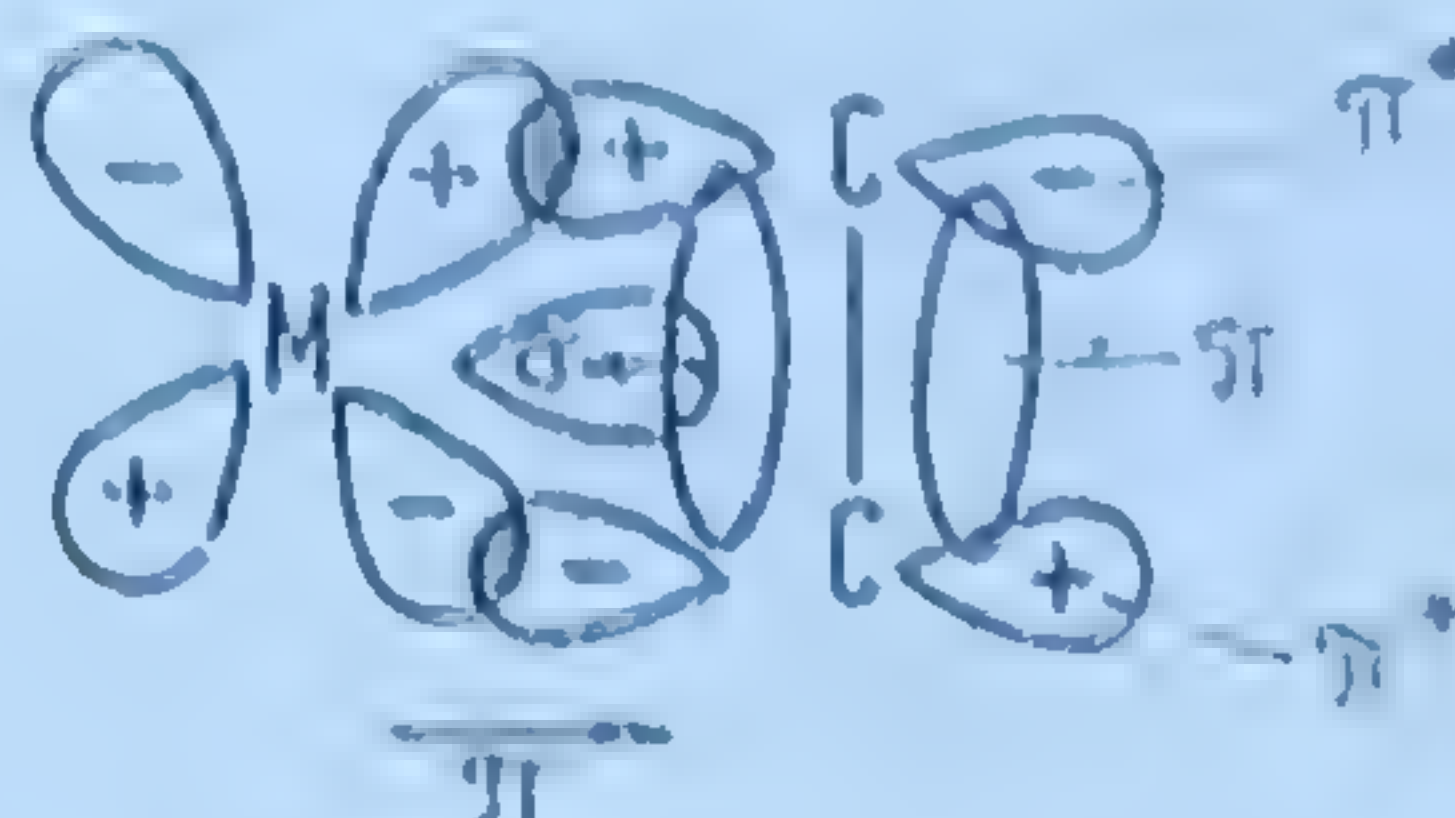
DONANIE INVERSĂ, donare a electronilor de la metal la ligand în complexii metalelor tranzitionale cu liganzi π -acceptori. D.I. are loc în carbonilii metalei (v. *Carbonili metalei*), complexii cu fosfine, carbene, olefine și alți liganzi de tipul hidrocarburilor nesaturate. D.I. este favorizată de stările de oxidare joase ale metalului. În complexii cu carbene, orbitala π -acceptoare a ligandului este o orbitală p_z a atomului de carbon hibridizat sp^2 , iar perechea de electroni este furnizată de o orbitală d ocupată a metalului:



În complexii metalelor cu fosfine, orbitala π -acceptoare a ligandului este o orbitală d_{xz} sau d_{yz} a atomului de fosfor:



Iar în compuşii cu olefine orbitala π -acceptoare este o orbitală moleculară de antilegătură, vacantă, π^* a olefinei.



În toate cazurile, d.I., care conduce la formarea unei legături π (metal→ligand), are loc simultan cu formarea legăturii σ (donare ligand→metal), rezultatul fiind stabilirea unei legături duble între metal și ligand, cu donare de electroni în ambele sensuri.

Bibl.: Haldue, I., Zuckerman, J. J., *Basic Organometallic Chemistry*, W. de Gruyter, Berlin, 1985.

DONNAN, ECHILIBRU ~, echilibru caracterizat prin distribuția inegală a microionilor de o parte și de alta a unei membrane permeabile la acești ioni și impermeabilă macroionilor prezenți de o singură parte a membranei. Sarcina electrică a macroionilor prezenți de o parte a membranei semi-permeabile este compensată de micșorarea concentrației microionilor cu sarcină electrică de același semn, de creșterea concentrației microionilor cu sarcină electrică de semn opus aflați în același compartiment. Numărul total al microionilor este mai mare în compartimentul conținând macroioni. Echilibrul Donnan are ca efect creșterea presiunii osmotice și crearea unui potențial de membrană.

Exemplu: se consideră un osmometru format din două compartimente identice, separate printr-o membrană dializantă prin care difuzează solventul și microionii. Compartimentul I conține un polielectrolit RNA_2 de concentrație molară c_1 , dissociabil în macroionul R^{2-} și în microionii 2Na^+ . Ambele compartimente conțin microelectrolitul NaCl de concentrație c_2 , dissociabil în ioni Na^+ și Cl^- . Înainte de stabilirea echilibrului de difuzie, separația ionilor este următoarea:

Compartimentul I:

$$[\text{R}^{2-}]_I = c_1$$

$$[\text{Na}^+]_I = 2c_1 + c_2$$

$$[\text{Cl}^-]_I = c_2$$

Compartimentul II:

$$[\text{Na}^+]_{II} = c_2$$

$$[\text{Cl}^-]_{II} = c_2$$

Condiția de echilibru: $[\text{Na}^+]_I[\text{Cl}^-]_I = [\text{Na}^+]_{II}[\text{Cl}^-]_{II}$ se realizează prin difuzia unei concentrații x de ioni Na^+ din compartimentul I, unde concentrația totală a acestor ioni este mai mare spre compartimentul II. Condiția de neutralitate impune și difuzia unei concentrații egale x de ioni cu semn electric opus, Cl^- . După stabilirea echilibrului termodinamic repartiția ionilor în cele două compartimente devine:

Compartimentul I:

$$[\text{R}^{2-}]_I = c_1$$

$$[\text{Na}^+]_I = 2c_1 + c_2 - x$$

$$[\text{Cl}^-]_I = c_2 - x$$

Compartimentul II:

$$[\text{Na}^+]_{II} = c_2 + x$$

$$[\text{Cl}^-]_{II} = c_2 + x$$

Condiția de echilibru permite calcularea cantității difuzate x în funcție de concentrațiile inițiale și de sarcina macroionului. În cazul particular ales ca exemplu:

$$x = \frac{2c_1c_2}{4c_2 + 2c_1}$$

Presiunea osmotică π exercitată de compartimentul conținând macroioni nedifuzabili va fi:

$$\pi = RT(c_I - c_{II}) = RT(c_I + zc_I - 4x)$$

mai mare decât în cazul în care concentrația substanței nedifuzabile este nedisociabilă ($\pi = RTc_I$). În raport cu ionii de sodiu, potențialul de membrană, exprimat în volți, este dat de relația:

$$V = V_I - V_{II} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{II}}{c_I}$$

unde $R = 8,32 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, iar $F = 96\,500 \text{ C/mol}$. Efectele echilibrului Donnan sînt micșorate prin creșterea concentrației microelectrolitului.

Bibl.: Donnan, F. G., în *Z. Elektrochem.*, 17, 572 (1911).

DOPAJ (DOPARE), introducere deliberată și controlată de impurități în rețeaua unui material semiconductor cu scopul modificării proprietăților sale. Experiența a arătat că impurificarea poate produce modificări importante ale însușirilor materialelor semiconductoră. Pentru exemplificare se va considera siliciul și germaniul, care, în stare pură, prezintă semiconductibilitate intrinsecă. Introducerea în rețeaua de tip diamant pe care aceste elemente o realizează în stare solidă, a unor elemente din grupa a V-a a sistemului periodic, avînd valența superioară cu o unitate față de atomii rețelei de bază, ca fosforul, arsenul sau stibiul, are loc cu o modificare minimă a rețelei. Într-adevăr elementele introduse substituie atomii rețelei de bază în nodurile rețelei, realizînd ca și aceștia patru legături covalente. În acest mod atomii introduși substituțional în soluție solidă ionizează, căpătînd caracterul de ioni monovalenți pozitivi, electronii cvasiliberi rezultați prin ionizare (energia de legătură a electronului se reduce cu un factor egal cu constanta dielectrică) putînd fi promovați cu relativă ușurință în banda de conducție și determină o creștere importantă a conductibilității electrice. O asemenea semiconductibilitate prin electroni excedențari, rezultați în urma impurificării, poartă numele de semiconductibilitate extrinsecă de tip *n*. Introducerea substituțională de elemente din grupa a III-a a sistemului periodic, ca borul, determină de asemenea trecerea de la semiconductibilitate intrinsecă la semiconductibilitate extrinsecă a siliciului și germaniului. De data aceasta se realizează o semiconductibilitate extrinsecă electronică prin găuri pozitive de tip *p*. Impurificarea și controlul proprietăților semiconductoră se poate de asemenea realiza cu ajutorul metodei valenței controlate a lui Verwey. Aceasta se bazează pe introducerea substituțională în rețea a unor ioni capabili să modifice sarcina ionilor rețelei de bază, dispuși în apropierea lor, producînd modificări importante ale însușirilor semiconductoră. Oxidul de nichel aproape stoechiometric este de culoare verde și posedă conductibilitate reziduală mică, datorită unei slabe abateri de la stoechiometrie cu formarea unor cantități mici de ioni Ni^{2+} . Introducerea substituțională în rețea a unor ioni de valență pozitivă inferioară față de valența ionilor rețelei de bază, determină apariția unui număr egal de ioni Ni^{3+} . Rolul ionilor de valență inferioară îl joacă ionii de litiu. Procesul global poate fi redat prin ecuația



Ionul de nichel trivalent poate fi tratat ca un ion de nichel divalent ce reține slab o gaură pozitivă. D. cu litiu conferă deci o semiconductibilitate de tip *p* oxidului de nichel. Experiența arată că adăugarea în rețeaua oxidului de nichel a 10 % atomi de litiu determină o creștere a conductibilității electrice de 10^6 ori. Ionii de litiu de valență inferioară ionilor rețelei

de bază au determinat stabilizarea stărilor de valență superioară a ionilor rețelei de bază. Se cunoaște, de asemenea, că introducerea substituțională în rețeaua oxidului de nichel a unor ioni de valență superioară ionilor rețelei de bază, cum sînt ionii Cr^{3+} , reduce numărul ionilor Ni^{3+} și, ca atare, valoarea conductibilității electrice. Pentru realizarea controlului valenței este necesar să se îndeplinească următoarele condiții:

— ionii introduși substituțional trebuie să posede dimensiuni comparabile cu ionii rețelei de bază, diferența maximă acceptată fiind de 15 %;

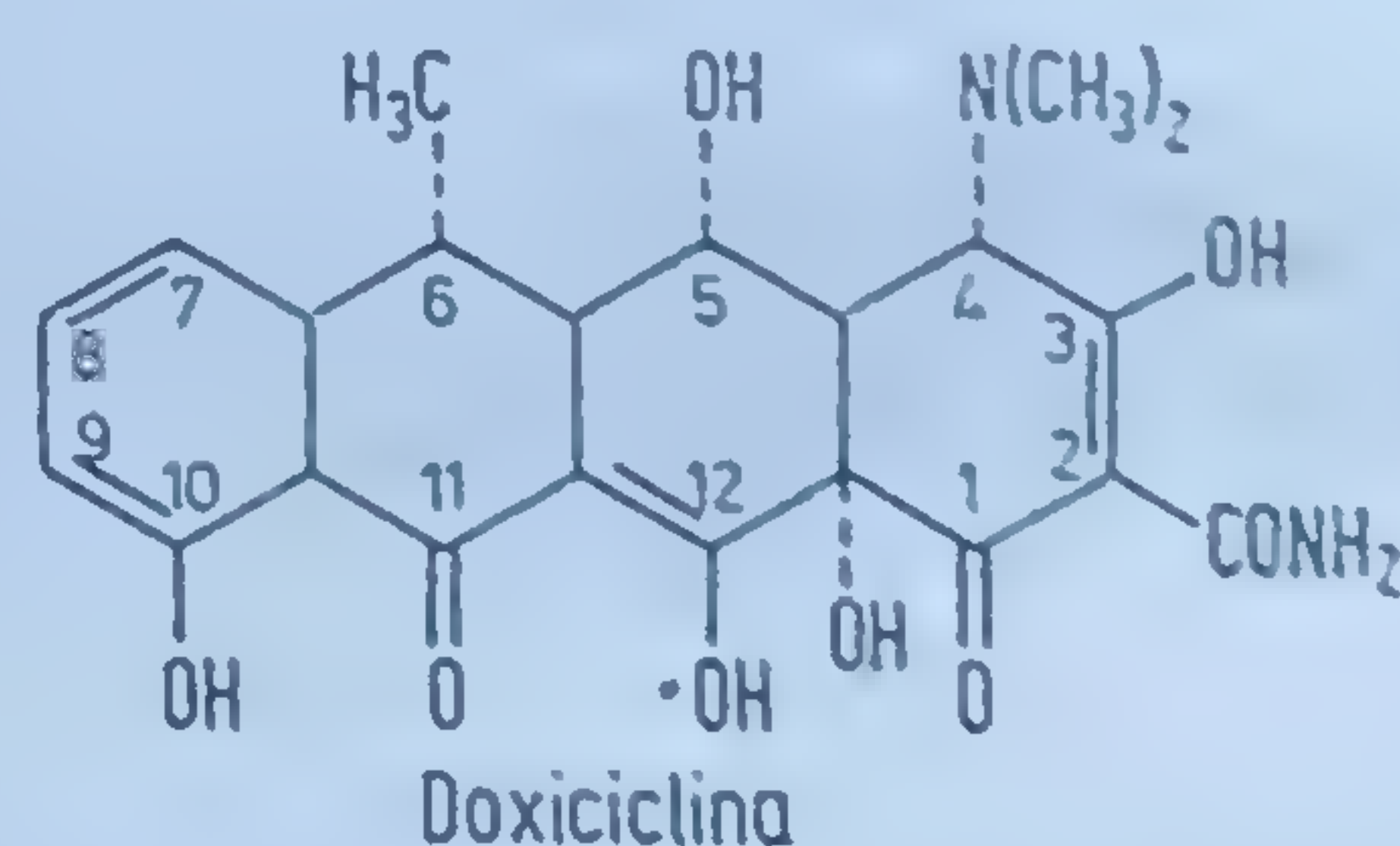
— ionii ce urmează a fi introduși în soluție solidă trebuie să fie mai stabili decât ionii rețelei de bază (al doilea potențial de ionizare al litiului este egal cu 75 eV, pe cînd al treilea potențial de ionizare al nichelului este egal cu 30 eV).

Bibl.: Rees, A. I. G., *Chemistry of the Defect Solid State*, Methuen & Co., London, 1954; Garner, W. E., *Chemistry of the Solid State*, Butterworths, London, 1955; Murgulescu, I. G., Segal, E., *Introducere în chimia fizică*, vol. II, 1, *Teoria molecular-cinetică a materiei*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1979.

DOPAMINĂ, 3,4-dihidroxifeniletilamină, precursor metabolic al adrenalinei și noradrenalinei, neurohormon central a cărui deficiență este incriminată în tulburările produse de boala lui Parkinson. În terapeutică se întrebuințează în perfuzii, pe cale intravenoasă, în tratamentul stărilor de șoc. V. și *Antiparkinsoniene, Dopaminergice*

DOPAMINERGICE, grup de substanțe chimice care determină creșterea dopaminei. Principalul reprezentant al acestei grupe este Levo Dopa (L-3,4-dihidroxifenil alanină), precursor metabolic al dopaminei. Efecte dopaminergice determină și Carbidopa inhibitoare a L-dopa-decarboxilazei (enzimă care mediază transformarea Levo Dopa în dopamină), precum și unii derivați de ergot printre care bromcriptina, ambii utilizați de cînd în tratamentul bolii lui Parkinson. V. și *Antiparkinsoniene, Dopamină*

DOXICICLINĂ, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$, antibiotic de semisinteză din clasa tetraciclinelor, cu masa mol. 444,44. Ca structură, d. este 4-(dimetilamino)-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahidro-3,5,10,12,12a-pentahidroxi-6-metil-1,11-dioxo-2-naftacencarboxamidă, denumită uzual 6-deoxi-5-hidroxi-tetraciclina:



Atomul de carbon asimetric din poziția 6 determină existența a doi epimeri, α și β , dintre care doar primul prezintă activitate antimicrobiană valoroasă terapeutică. Epimerii se pot separa în scop analitic prin cromatografie, iar în scop preparativ prin cristallizarea selectivă a d., ca sare, cu acidul 5-sulfo-salicilic. Caracteristicile spectrale în UV sînt prezentate în tabelul 1.

D. este o pulbere cristalină galbenă, foarte greu solubilă în metanol, practic insolubilă în apă, puțin solubilă în dimetilformamidă. Cu acizii formează săruri cristaline, solubile

DOPAJ (DOPARE)

Presiunea osmotică π exercitată de compartimentul conținând macroioni nedifuzabili va fi:

$$\pi = RT(c_1 - c_{II}) = RT(c_1 + zc_1 - 4x)$$

mai mare decât în cazul în care concentrația substanței nedifuzabile este nedisociabilă ($\pi = RT c_1$). În raport cu ionii de sodiu, potențialul de membrană, exprimat în volți, este dat de relația:

$$V = V_I - V_{II} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{II}}{c_I}$$

unde $R = 8,32 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, iar $F = 96\,500 \text{ C/mol}$. Efectele echilibrului Donnan sînt micșorate prin creșterea concentrației microelectrolitului.

Bibl.: Donnan, F. G., în *Z. Elektrochem.*, 17, 572 (1911).

DOPAJ (DOPARE), introducere deliberată și controlată de impurități în rețeaua unui material semiconductor cu scopul modificării proprietăților sale. Experiența a arătat că impurificarea poate produce modificări importante ale însușirilor materialelor semiconductoare. Pentru exemplificare se va considera siliciul și germaniul, care, în stare pură, prezintă semiconductibilitate intrinsecă. Introducerea în rețeaua de tip diamant pe care aceste elemente o realizează în stare solidă, a unor elemente din grupa a V-a a sistemului periodic, avînd valența superioară cu o unitate față de atomii rețelei de bază, ca fosforul, arsenul sau stibiul, are loc cu o modificare minimă a rețelei. Într-adevăr elementele introduse substituie atomii rețelei de bază în nodurile rețelei, realizînd ca și aceștia patru legături covalente. În acest mod atomii introduși substituțional în soluție solidă ionizează, căpătînd caracterul de ioni monovalenți pozitivi, electronii evasiliberi rezultați prin ionizare (energia de legătură a electronului se reduce cu un factor egal cu constanta dielectrică) putînd fi promovați cu relativă ușurință în banda de conducție și determina o creștere importantă a conductibilității electrice. O asemenea semiconductibilitate prin electroni excedentari, rezultați în urma impurificării, poartă numele de semiconductibilitate extrinsecă de tip *n*. Introducerea substituțională de elemente din grupa a III-a a sistemului periodic, ca borul, determină de asemenea trecerea de la semiconductibilitate intrinsecă la semiconductibilitate extrinsecă a siliciului și germaniului. De data aceasta se realizează o semiconductibilitate extrinsecă electronică prin găuri pozitive de tip *p*. Impurificarea și controlul proprietăților semiconductoare se poate de asemenea realiza cu ajutorul metodei valenței controlate a lui Verwey. Aceasta se bazează pe introducerea substituțională în rețea a unor ioni capabili să modifice sarcina ionilor rețelei de bază, dispuși în apropierea lor, producînd modificări importante ale însușirilor semiconductoare. Oxidul de nichel aproape stoechiometric este de culoare verde și posedă conductibilitate reziduală mică, datorită unei slabe abateri de la stoechiometrie cu formarea unor cantități mici de ioni Ni^{3+} . Introducerea substituțională în rețea a unor ioni de valență pozitivă inferioară față de valența ionilor rețelei de bază, determină apariția unui număr egal de ioni Ni^{3+} . Rolul ionilor de valență inferioară îl joacă ionii de litiu. Procesul global poate fi redat prin ecuația



Ionul de nichel trivalent poate fi tratat ca un ion de nichel divalent ce reține slab o gaură pozitivă. D. cu litiu conferă deci o semiconductibilitate de tip *p* oxidului de nichel. Experiența arată că adăugarea în rețeaua oxidului de nichel a 10% atomi de litiu determină o creștere a conductibilității electrice de 10^8 ori. Ionii de litiu de valență inferioară ionilor rețelei

de bază au determinat stabilizarea stărilor de valență superioară a ionilor rețelei de bază. Se cunoaște, de asemenea, că introducerea substituțională în rețeaua oxidului de nichel a unor ioni de valență superioară ionilor rețelei de bază, cum sînt ionii Cr^{3+} , reduce numărul ionilor Ni^{3+} și, ca atare, valoarea conductibilității electrice. Pentru realizarea controlului valenței este necesar să se îndeplinească următoarele condiții:

— ionii introduși substituțional trebuie să posede dimensiuni comparabile cu ionii rețelei de bază, diferența maximă acceptată fiind de 15%;

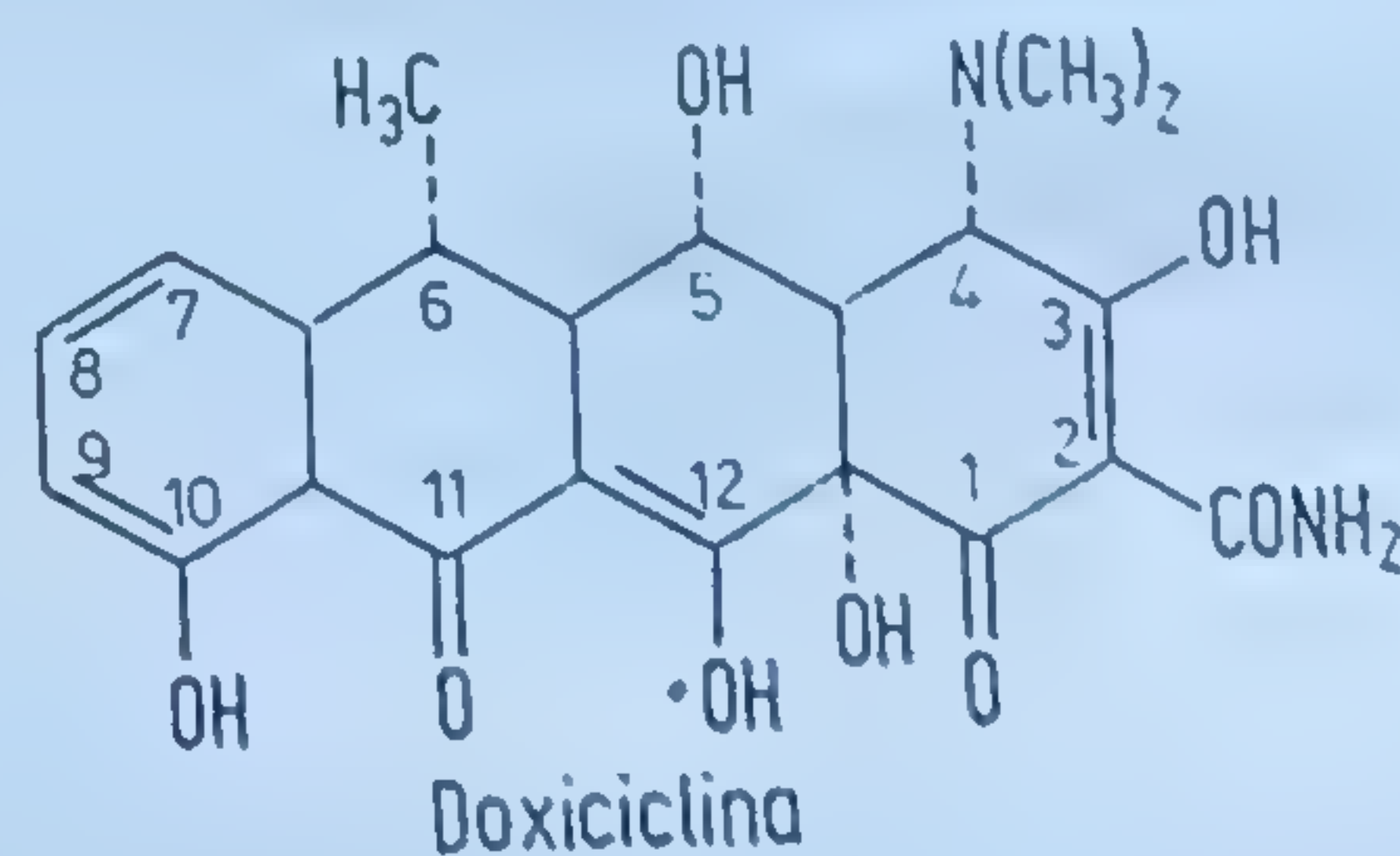
— ionii ce urmează a fi introduși în soluție solidă trebuie să fie mai stabili decât ionii rețelei de bază (al doilea potențial de ionizare al litiului este egal cu 75 eV, pe cînd al treilea potențial de ionizare al nichelului este egal cu 30 eV).

Bibl.: Rees, A. L. G., *Chemistry of the Defect Solid State*, Methuen & Co., London, 1954; Garner, W. E., *Chemistry of the Solid State*, Buthworths, London, 1955; Murgulescu, I. G., Segal, E., *Introducere în chimia fizică*, vol. II, 1, *Teoria molecular-cinetică a materiei*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1979.

DOPAMINĂ, 3,4-dihidroxifeniletilamină, precursor metabolic al adrejalinei și noradrenalinei, neurohormon central a cărui deficiență este incriminată în tulburările produse de boala lui Parkinson. În terapeutică se întrebuințează în perfuzii, pe cale intravenoasă, în tratamentul stărilor de șoc. V. și *Antiparkinsoniene, Dopaminergice*

DOPAMINERGICE, grup de substanțe chimice care determină creșterea dopaminei. Principalul reprezentant al acestei grupe este Levo Dopa (L-3,4-dihidroxifenil alanină), precursor metabolic al dopaminei. Efecte dopaminergice determină și Carbidopa inhibitoare a L-dopa-decarboxilazei (enzimă care mediază transformarea Levo Dopa în dopamină), precum și unii derivați de ergot printre care bromcriptina, ambii utilizați de curînd în tratamentul bolii lui Parkinson. V. și *Antiparkinsoniene, Dopamină*

DOXICICLINĂ, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$, antibiotic de semisinteză din clasa tetraciclinelor, cu masa mol. 444,44. Ca structură, d. este 4-(dimetilamino)-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahidro-3,5,10,12,12a-pentahidroxi-6-metil-1,11-dioxo-2-naftacencarboxamidă, denumită uzual 6-deoxi-5-hidroxi-tetraciclină:



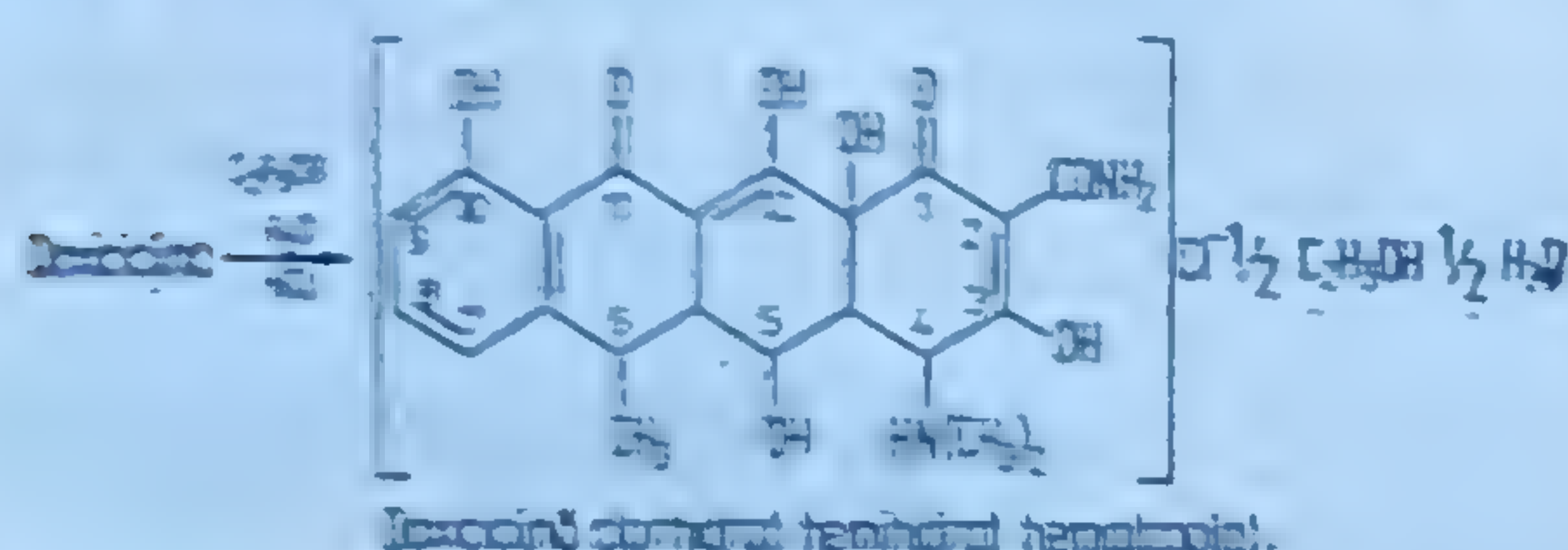
Atomul de carbon asimetric din poziția 6 determină existența a doi epimeri, α și β , dintre care doar primul prezintă activitate antimicrobiană valoroasă terapeutică. Epimerii se pot separa în scop analitic prin cromatografie, iar în scop preparativ prin cristallizarea selectivă a d., ca sare, cu acidul 5-sulfo-salicilic. Caracteristicile spectrale în UV sînt prezentate în tabelul 1.

D. este o pulbere cristalină galbenă, foarte greu solubilă în metanol, practic insolubilă în apă, puțin solubilă în dimetilformamidă. Cu acizii formează săruri cristaline, solubile

Tabelul 1

Substanță	λ _{max} , nm în c. 0,1% NHCl în metanol	ε
Tetraciclina	267	4,24
	351	1,12
Oxitetraciclina	267	4,32
	344	4,17

În apă, ca toate tetraciclinale. Din etanol-acid clorhidric, d. se separă ca clorhidrat-hemihidrat-hemihidrat, așa-numita

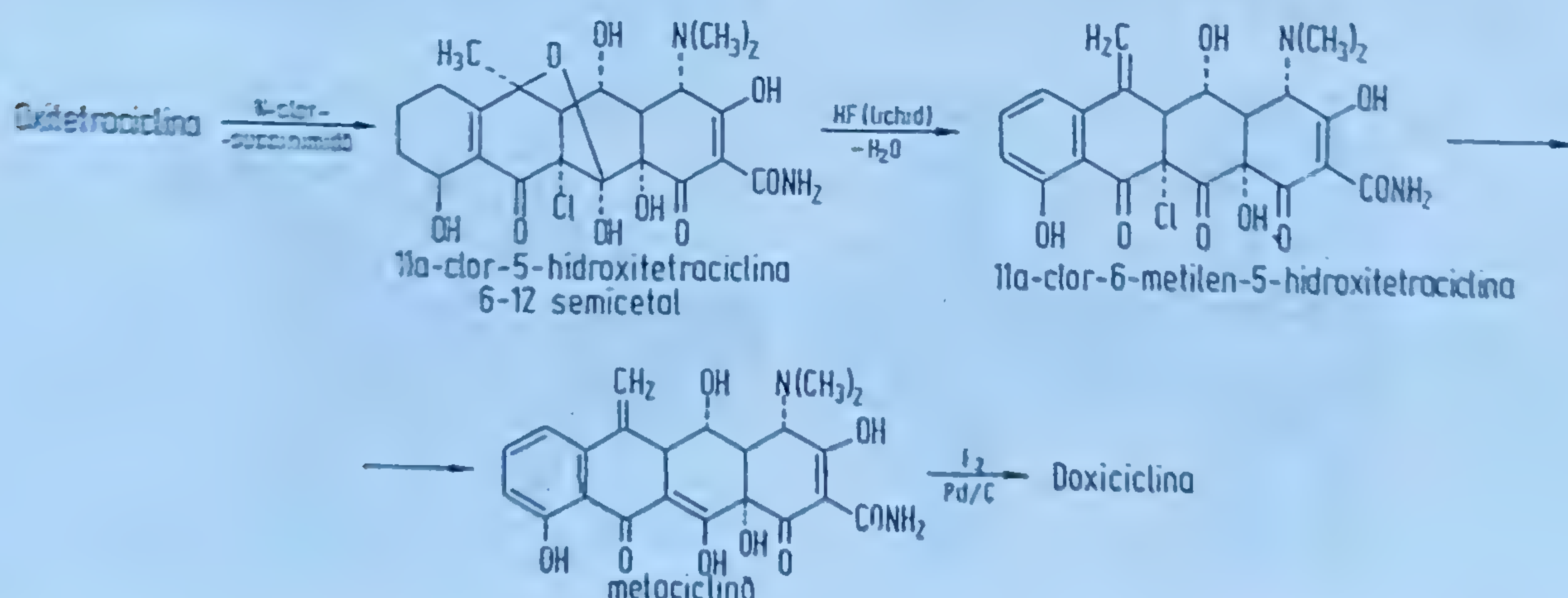


d. hcl, forma terapeutică uzuală. D. formează complex de calciu insolubil în apă, utilizat pentru prepararea de suspensii de uz pediatric. R. hcl are masa mol. 480,9. Este o pulbere cristalină galbenă, cu gust amar, ușor solubilă în apă și în metanol și insolubilă în cloroform. D. este mult mai stabilă în mediu acid și alcalin în comparație cu alte tetraciclinale, după cum rezultă din tabelul 2.

Tabelul 2

Antibiotul	Timp de înjumătățire (min), 100°C, în:	
	HCl 3 N	NaOH 0,1 N
Doxiclină	2700	630
Tetraciclina	1	6,8
Oxitetraciclina	1	2,2

Mod de preparare: D. a fost obținută în 1960. O cale de sinteză, plecată de la oxitetraciclina, este următoarea:



D., deși are spectrul antimicrobian similar cu al tetraciclinelor naturale, este cea mai valoroasă terapeutică, având un timp de înjumătățire a concentrației plasmatice superior celorlalte tetraciclinale (15 h față de 8 h la tetraciclina), ca urmare a legării de proteinele serice (96% față de 40% la oxitetraciclina). Se administrează în doze zilnice de 0,1–0,2 g, oral sau parenteral, în infecții cu *E. coli*, *H. influenzae*, *Bacteroides*, *Rickettsia*, *Brucella* și alte microorganisme sensibile la tetraciclina. Absorbția antibioticului este practic totală după administrarea orală și nu este influențată de ingerarea de lapte, care împiedică absorbția altor tetraciclinale. Sin. Vibramicină

Bibl.: Cionga, E., Avram, L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978; Zotta, V., *Chimie farmaceutică*, Ed. Medicală, București, 1985.

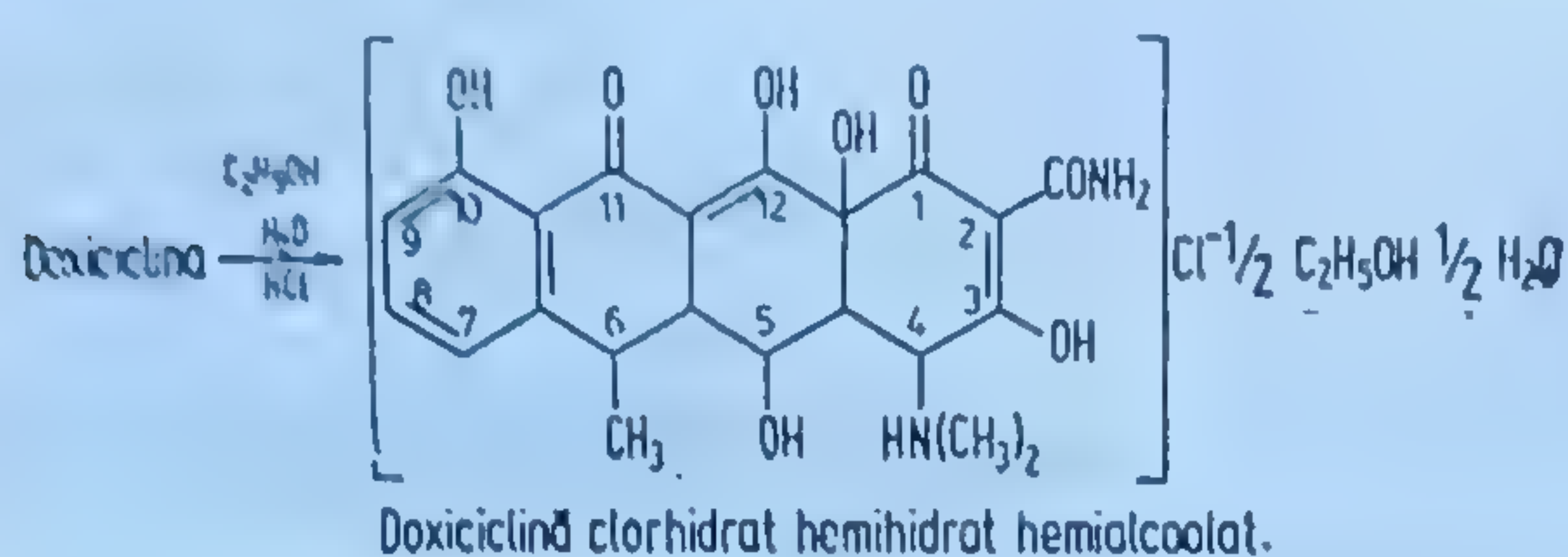
DOZARE, operație unitară care constă în introducerea într-un sistem, folosind metode și mijloace specifice, a unor cantități fixate de substanțe. În cazul de față, prin sistem se înțelege o incintă (coloană, reactor chimic etc.) în care are loc o transformare fizică sau chimică, iar cantitățile definesc alți mase, cît și debite masice. Proiectarea proceselor chimice presupune și încheierea unui bilanț de materiale pe baza căruia se dimensionează utilajele și se evaluează consumurile specifice. Studiul experimental la nivel de laborator sau instalație pilot, cuplat cu modelarea matematică și cu experiența inginerescă, stabilesc proporțiile dintre cantitățile de substanțe supuse prelucrării, justifică excesul unora dintre componente și cuantumul acestui exces. Operația unitară de d. face posibilă realizarea practică și respectarea strictă a acestor proporții. Metodele de d. diferă în funcție de caracteristicile sistemului fizic (numărul și natura componentelor și fazelor unui amestec), de regimul de operare (discontinuu sau continuu) și chiar de scara la care au loc transformările (metodele de d. folosite în laborator vor diferi de cele utilizate în instalațiile tehnologice de mare tonaj). Deoarece desfășurarea proceselor fizico-chimice solicită ca aparatele dozatoare să realizeze introducerea unor anumite cantități (mase, debite masice) în sistem, aceste aparate vor fi astfel construite încît să vechiculeze, să măsoare și să înregistreze cantități de substanță.

D. prin intermediul masei efectuează acest lucru prin cîntărire directă a substanțelor. Metodele de d. bazate pe acest principiu sînt folosite cu precădere în instalații discontinue. D. prin intermediul volumului folosește, pentru evaluarea masei vehiculate, legătura dintre aceasta și volumul de substanță (prin intermediul densității). În principiu, asemenea metode de d. se aplică sistemelor cu funcționare continuă

Tabelul 1

Epimeri	λ_{max} ; nm log c (0,01 NHCl în metanol)	
Doxicelina α	267 351	4,24 4,12
Doxicelina β	267 344	4,32 4,17

În apă, ca toate tetracelinele. Din etanol—acid clorhidric, d. separă ca clorhidrat-hemiacolat-hemihidrat, așa-numita

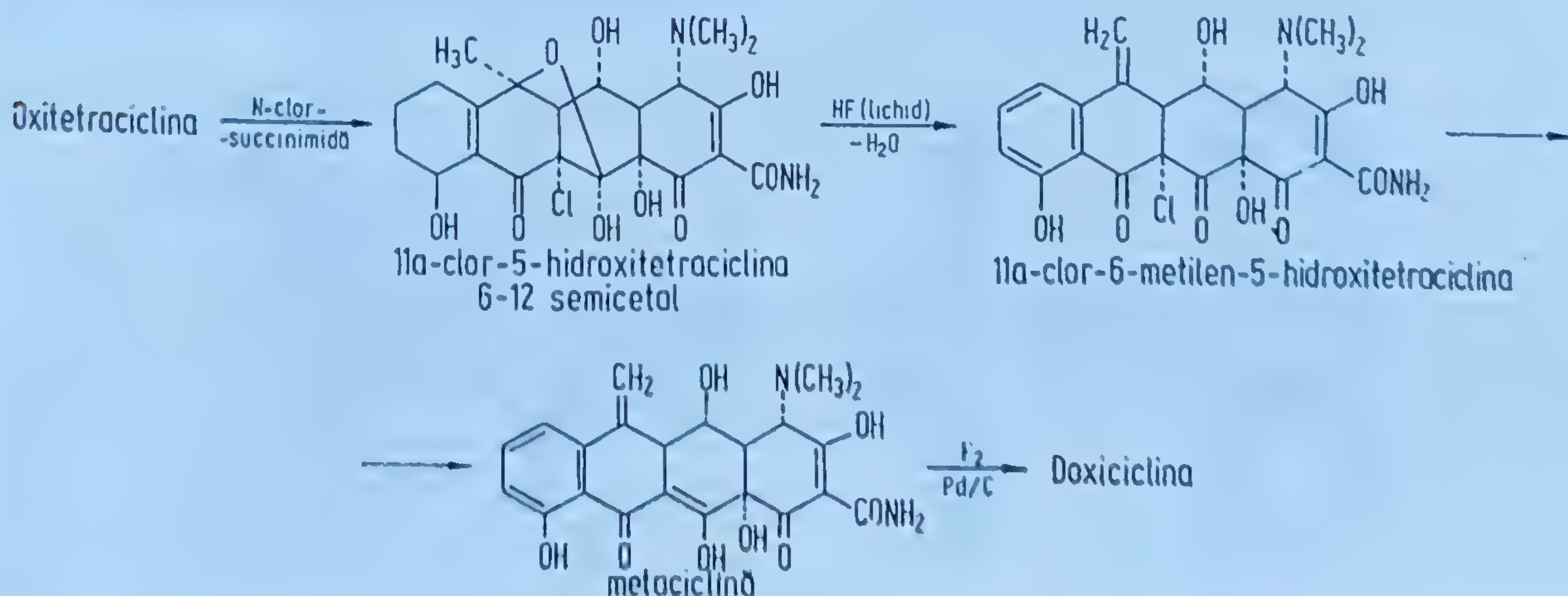


d. hclat, forma terapeutică uzuală. D. formează complex de calciu insolubil în apă, utilizat pentru prepararea de suspensii de uz pediatric. D. hclat are masa mol. 480,9. Este o pulbere cristalină galbenă, cu gust amar, ușor solubilă în apă și în metanol și insolubilă în cloroform. D. este mult mai stabilă în mediu acid și alcalin în comparație cu alte tetraceline, după cum rezultă din tabelul 2.

Tabelul 2

Antibioticul	Timp de înjumătățire (min), 100 °C, în:	
	HCl 3 N	NaOH 0,1 N
Doxicelina	2700	630
Tetracelina	1	6,8
Oxitetracelina	1	2,2

Mod de preparare: D. a fost obținută în 1960. O cale de sinteză, plecând de la oxitetracelina, este următoarea:



D., deși are spectrul antimicrobian similar cu al tetracelinelor naturale, este cea mai valoroasă terapeutic, având un timp de înjumătățire a concentrației plasmatice superior celorlalte tetraceline (15 h față de 8 h la tetracelina), ca urmare a legării de proteinele serice (90% față de 40% la oxitetracelina). Se administrează în doze zilnice de 0,1—0,2 g, oral sau parenteral, în infecții cu *E. coli*, *H. influenzae*, *Bacteroides*, *Rickettsia*, *Brucella* și alte microorganisme sensibile la tetraceline. Absorbția antibioticului este practic totală după administrarea orală și nu este influențată de ingerarea de lapte, care împiedică absorbția altor tetraceline. Sin. Vibramicina

Bibl.: Cionga, E., Avram, L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978; Zotta, V., *Chimie farmaceutică*, Ed. Medicală, București, 1985.

DOZARE, operație unitară care constă în introducerea într-un sistem, folosind metode și mijloace specifice, a unor cantități fixate de substanțe. În cazul de față, prin sistem se înțelege o incintă (coloană, reactor chimic etc.) în care are loc o transformare fizică sau chimică, iar cantitățile definesc altă masă, cit și debite masice. Proiectarea proceselor chimice presupune și încheierea unui bilanț de materiale pe baza căruia se dimensionează utilajele și se evaluează consumurile specifice. Studiul experimental la nivel de laborator sau instalație pilot, cuplat cu modelarea matematică și cu experiența inginerescă, stabilește proporțiile dintre cantitățile de substanțe supuse prelucrării, justifică excesul unora dintre componente și cuantumul acestui exces. Operația unitară de d. face posibilă realizarea practică și respectarea strictă a acestor proporții. Metodele de d. diferă în funcție de caracteristicile sistemului fizic (numărul și natura componentelor și fazelor unui amestec), de regimul de operare (discontinuu sau continuu) și chiar de scara la care au loc transformările (metodele de d. folosite în laborator vor diferi de cele utilizate în instalațiile tehnologice de mare tonaj). Deoarece desfășurarea proceselor fizico-chimice solicită ca aparatele dozatoare să realizeze introducerea unor anumite cantități (masă, debite masice) în sistem, aceste aparate vor fi astfel construite încât să viclezeze, să măsoare și să înregistreze cantități de substanță.

D. prin intermediul masei efectuează acest lucru prin cântărire directă a substanțelor. Metodele de d. bazate pe acest principiu sînt folosite cu precădere în instalații discontinue. D. prin intermediul volumului folosește, pentru evaluarea masei vehiculate, legătura dintre aceasta și volumul de substanță (prin intermediul densității). În principiu, asemenea metode de d. se aplică sistemelor cu funcționare continuă

(mai rar proceselor discontinue) care implică substanțe fluide. Erori de măsură intervin datorită variației densității cu temperatura, presiunea, compoziția substanței dozate (erori ce nu pot apărea la d. prin cîntărire directă). D. materialelor solide prin intermediul volumului vehiculat este mai dificilă decât variații ale granulometriei sau umidității solidului, de exemplu, conduc la variații importante de densitate și deci la erori mari în aprecierea masei.

D. proceselor discontinue se face, prin cîntărire directă, folosind întreaga gamă de balanțe și cîntare specifice operațiilor de laborator sau industriale. Adesea, substanțele sînt disponibile ambalate în flacoane, saci, bidioane, butelii, butoaie, containere de mase specificate, ceea ce ușurează operația de d. Pentru d. prin intermediul volumului, procesele discontinue folosesc recipiente etalonate la volumul de substanță conținută (seringi, biurete, cilindri gradați, baloane cotate, vase de măsură). Se precizează în acest caz și condițiile de etalonare (fluidul folosit, temperatura, presiunea). Tabele și nomograme permit folosirea aceluiași recipiente și pentru dozarea altor substanțe și în alte condiții decât cele folosite pentru etalonare. Dacă substanțele sînt gazoase și conținute în butelii de presiune, volumul cunoscut al buteliei, temperatura și presiunea sa permit cunoașterea masei de substanță conținute. Masa de gaz utilizată rezultă din diferența cantității de substanță din butelie, la începutul și la sfîrșitul operației.

D. proceselor continue poate fi făcută, de asemenea, folosind cele două principii: prin cîntărire directă și prin intermediul volumului. În fig. 1 se prezintă schișa unei instalații de d.

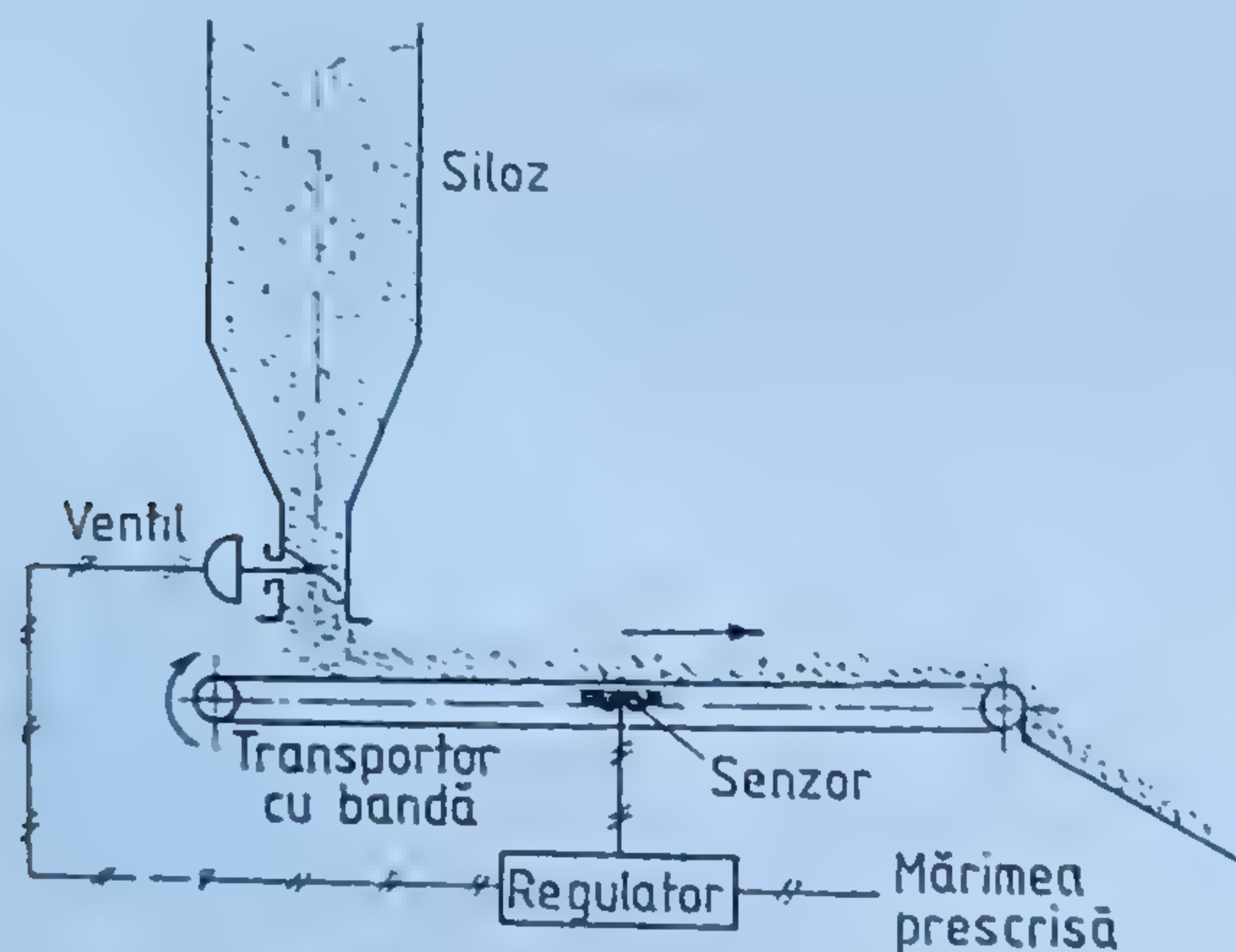
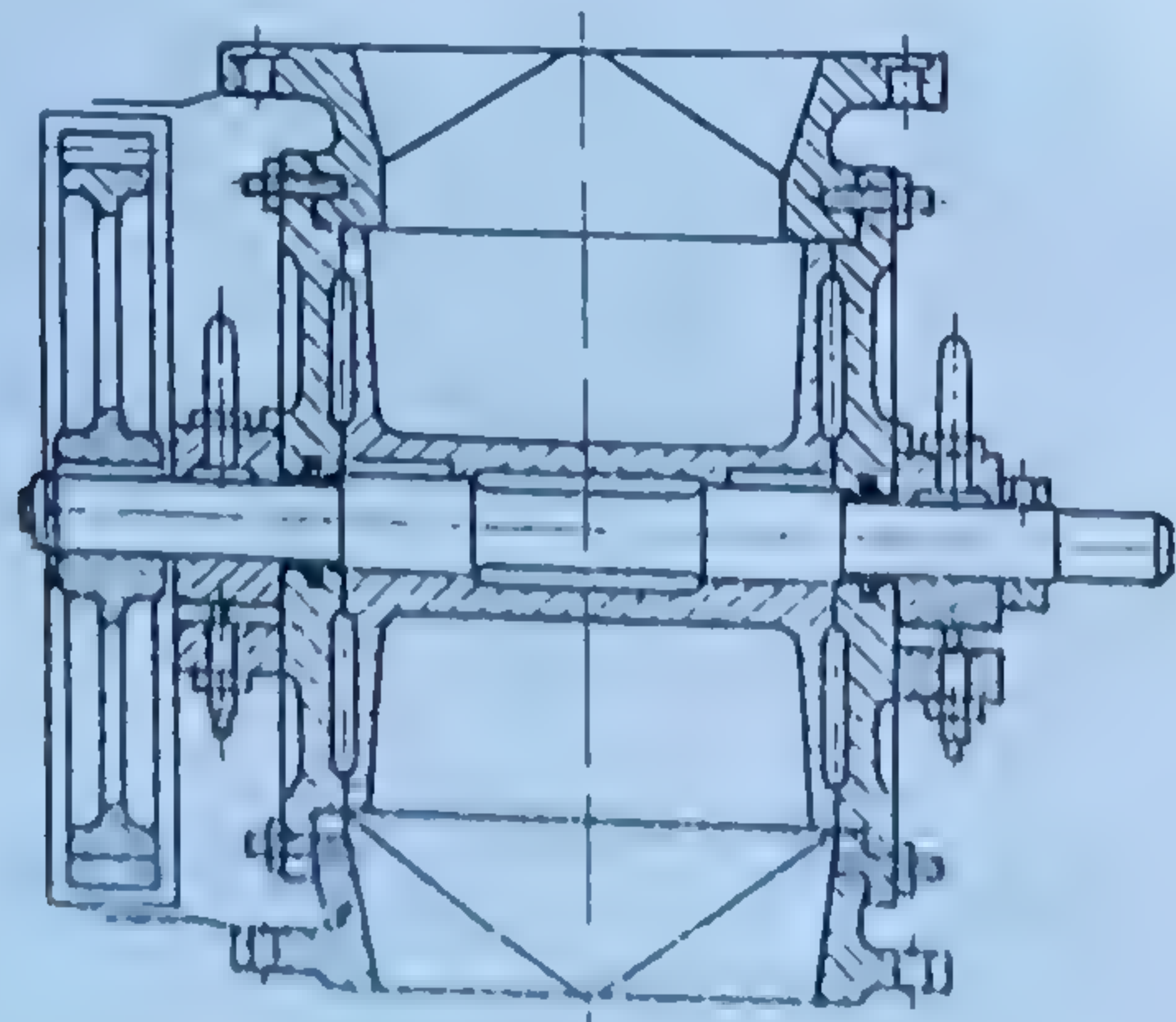


Fig. 1. Schișa unei instalații de dozare continuă a materialelor solide, cu ajutorul cîntăririi.



continuă a materialului solid granular sau pulverulent depozitat într-un siloz. Un senzor înregistrează permanent variațiile de greutate ale benzii transportoare, în punctul de contact cu aceasta. Manual sau automat, se comandă închiderea sau deschiderea ventilului de la baza silozului astfel ca debitul de solid să rămână constant și egal cu mărimea prescrisă. În fig. 2 este reprezentat un dozator rotativ compartimentat. El se montează la baza unui siloz sau buncăr. Solidul umple, pe rînd, compartimentele de volum cunoscut ale rotorului. Turația acestuia se transformă în număr de compartimente umplute și evacuate într-un interval de timp, apoi în volum de solid și, prin intermediul densității în vrac a acestuia, în masă de substanță vehiculată. Oprirea rotorului asigură și închiderea etanșă a silozului. Dozatoarele cu taler funcționează prin evacuarea cu ajutorul unei raclete reglabile, a solidului alimentat continuu, printr-un cilindru mobil, dintr-un siloz, pe un taler rotativ. Poziția cilindrului față de taler, a racletei pe taler și turația talerului permit reglarea precisă a debitului volumetric de solid evacuat. Acest debit este transformat în debit masic folosind, de asemenea, densitatea în vrac a substanței. Dozatoarele elicoidale (fig. 3) controlează debitul volumetric de solid vehiculat prin turația șnecului. Cîteva spire înfășurate în sens invers previn infundarea dozatorului, la capătul de evacuare. Fiabilitatea dozatoarelor pentru materiale solide este în principal dependentă de caracteristicile solidului dozat (v. *Depozitare*). Pentru dozarea fluidelor se folosesc debitmetre și aparate ce vehiculează debite cunoscute (pompe dozatoare, de exemplu). Indicațiile debitmetrelor servesc la corectarea poziției unor ventile (v. *Debitmetru*, *Dinamica fluidelor*, *Pompă*). D. automată este posibilă, în general, în procese tehnologice continue. D. unei singure mărimi (a debitului unei singure substanțe) se face prin utilizarea unei bucle de reglare cu structură similară celei prezentate în fig. 1. Un traductor (senzori de greutate, debitmetre, turometre, anemometre) măsoară o mărime aflată direct în corelație cu masa de substanță și o transmite unui regulator. După comparația cu valoarea prescrisă, acesta comandă un element de execuție (ventil electromagnetic, motor electric etc.) care modifică valoarea mărimii măsurate, aducînd-o la valoarea prescrisă. Un dezavantaj important al dozatoarelor automate constă în „timpul mort”, scurs între apariția unei variații a debitului și sesizarea acestei variații de către senzor. Existența „zgometului” în aparatele de măsură a nivelului și debitului (prezente în foarte multe sisteme de d.) este, de asemenea, un element dăunător al buclelor de reglare automată a d. Zgomotul este datorat turbulențelor induse de curgere, de transformările de fază (vaporizare, condensare) și este constituit din perturbații de frecvență prea ridicată pentru a influența în vreun sens acțiunea de reglare. Ele împiedică utilizarea acțiunii derivate care ar îmbunătăți performanțele sistemelor.

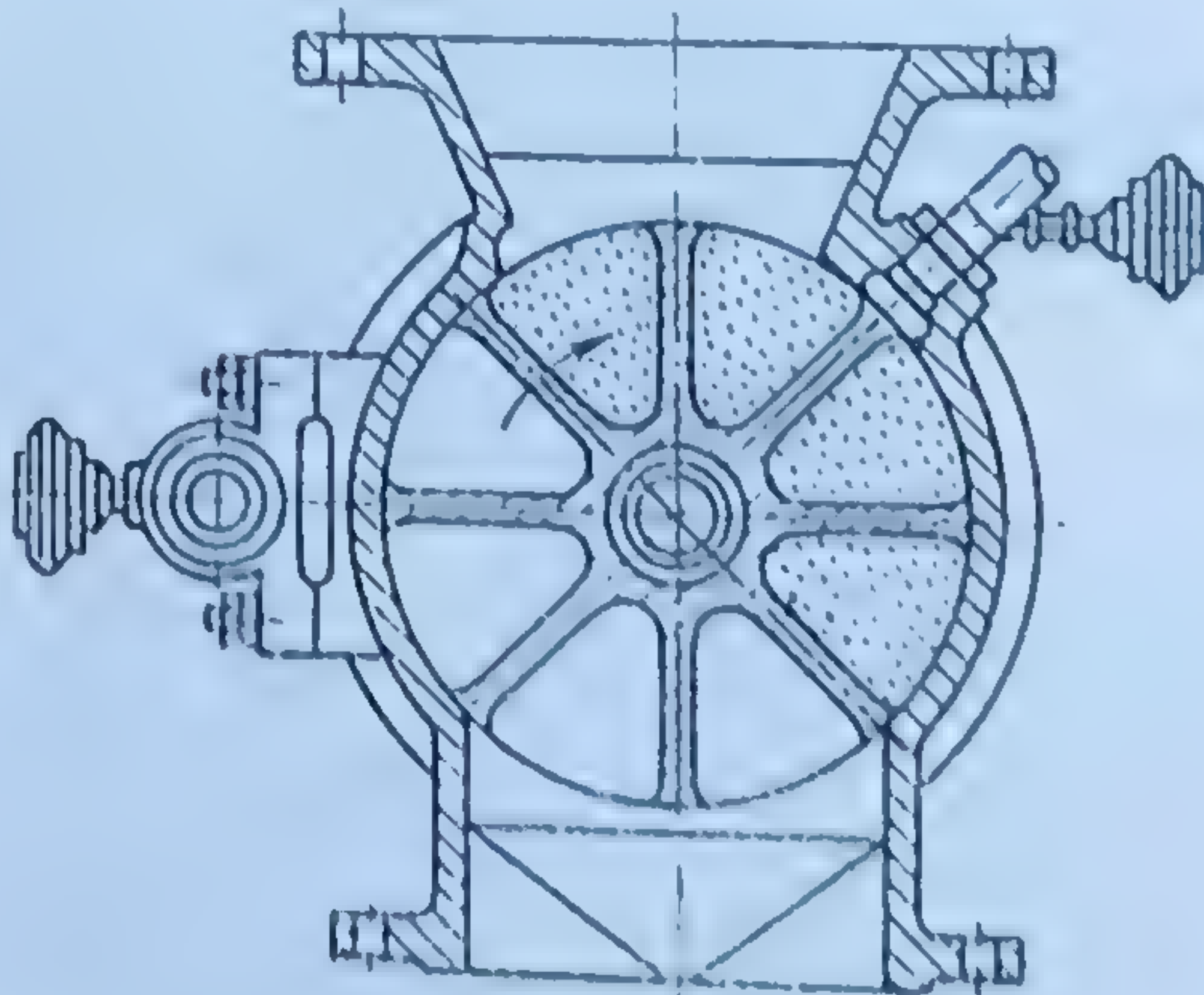


Fig. 2. Dozator compartimentat pentru materiale solide.

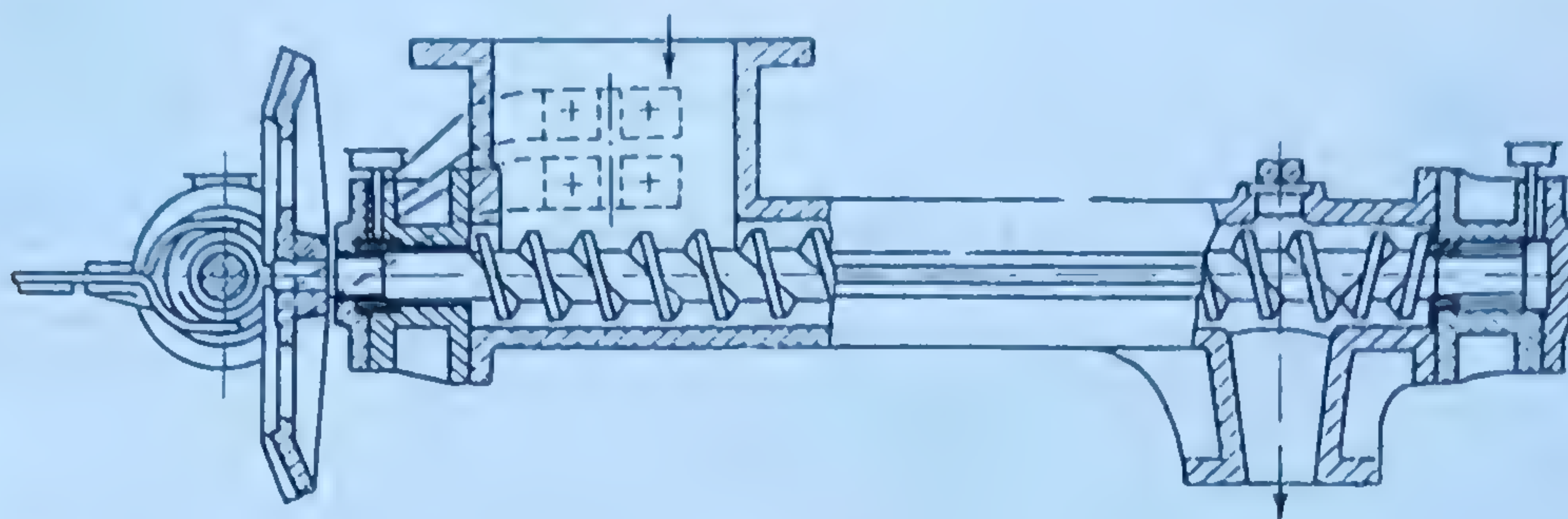


Fig. 3. Dozator elicoidal pentru materiale solide.

lor de reglare automată, căci sporesc, prin creșterea amplificării de înaltă frecvență, instabilitatea buclelor de reglare. Alte caracteristici ale reglării debitelor decurg din acțiunea elementelor de execuție, care nu este instantanee (curgera nu poate fi oprită sau pornită fără decelerație sau accelerație). Practica sistemelor de reglare automată a găsit răspunsuri satisfăcătoare la toate aceste probleme.

D. substanțelor care sînt alimentate într-un utilaj presupune adesea reglarea rapoartelor dintre diferitele debite. Bucle de reglare independente pot fi conexe la un bloc central (eventual utilizînd un microprocesor sau un calculator de proces), care calculează rapoartele și comenzile necesare fiecărei bucle în parte. În sistemul prezentat în fig. 4. con-

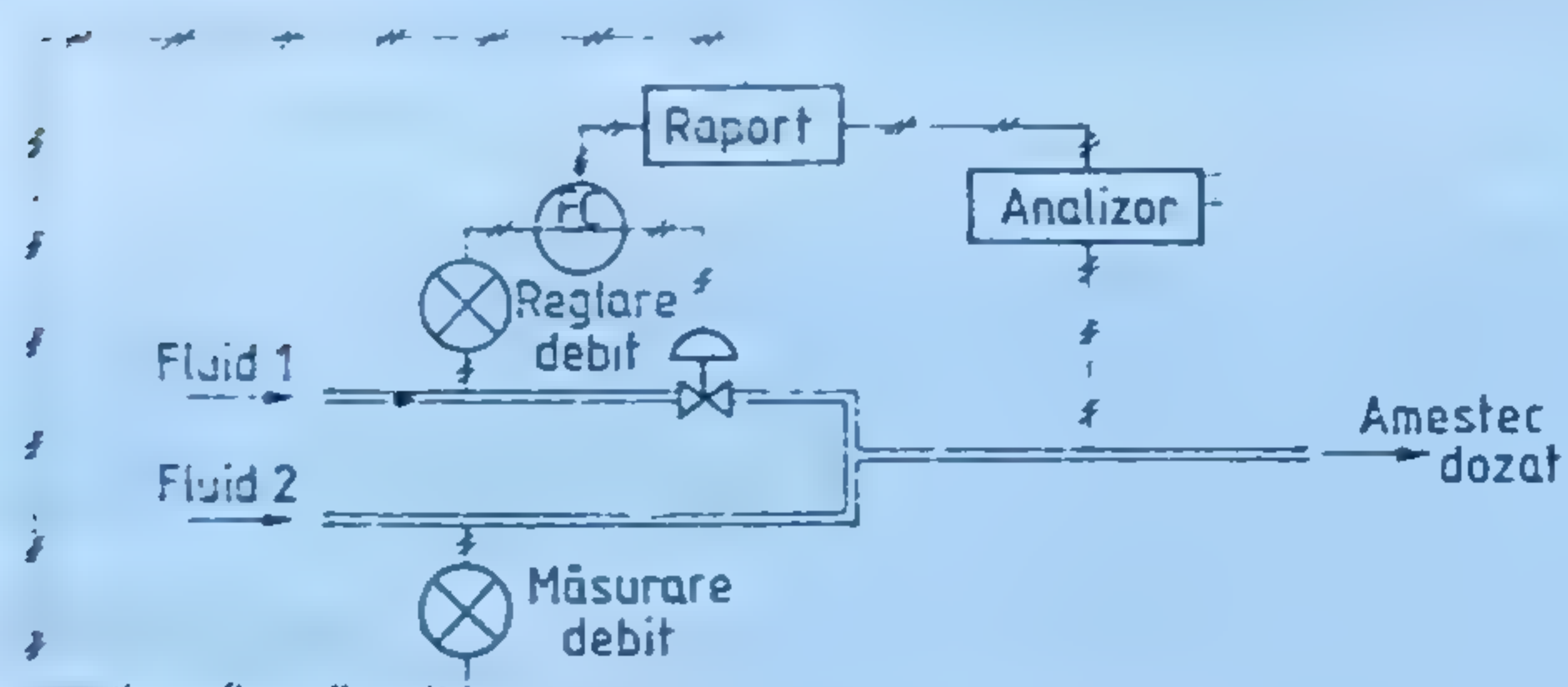


Fig. 4. Dozarea în cascadă a componenților unui amestec.

trolul compoziției este realizat folosind o soluție alternativă (reglare în cascadă). D. prin măsurarea compoziției prezintă unele dificultăți, legate de prelevarea probelor, durata analizelor, caracterul local al măsurării (corelat cu amestecarea imperfectă). Progresele mari înregistrate în ultima perioadă de performanțele cromatografelor de flux (on-line) și de sistemele de reglare comandate de calculatoare au redus în bună măsură caracterul oarecum aleator al măsurării compoziției și au făcut posibile ajustări de precizie ale reguletoarelor.

DOZĂ DE RADIATII NUCLEARE, cantitate de energie transmisă (absorbită) în unitatea de masă, într-un loc specificat al unui corp iradiat. Unitatea de măsură a dozei este: rad (rad) pentru doza absorbită (D_a), $1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ J/kg}$; roentgen (R) pentru doza de expunere (X) la radiații, caz în care, ca mediu standard se folosește aerul. Doza de expunere la radiații nucleare — radiații X și radiații γ reprezintă cantitatea de radiații măsurată prin ionizarea produsă de radiațiile respective în aer. Unitatea de măsură a expunerii, 1 R, este cantitatea de radiații care produce un anumit număr de ioni cu o sarcină totală de 1 u. e. s. într-un cm^3 de aer, adică în 0,001293 g aer, și care în SI este egal $1 \text{ R} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ C/kg aer}$. Deoarece doza de expunere nu caracterizează complet efectul radiațiilor ionizante asupra materiei (ea se referă numai la acțiunea radiațiilor X și γ

asupra ionizării aerului, la presiune și temperatură normale și nu asupra țesutului biologic din organismele vii), în prezent este utilizată mai rar în practică, fiind completată și înlocuită cu doza absorbită (D_a).

Tipuri de doze. Doza absorbită, în funcție de geometria și modul iradierii organismului uman, se caracterizează prin doza absorbită extern ($D_{a(Ex)}$) și doza absorbită intern ($D_{a(In)}$), adică doza la iradierea externă și, respectiv, la iradierea internă. Doza absorbită atât la iradierea externă, cât și la iradierea internă, variază în funcție de natura radiațiilor nucleare. Astfel, radiațiile X și γ , care sînt de natură electromagnetică, au o capacitate mai mică de ionizare; radiațiile corpusculare, ca β , α , neutroni și protoni, au o putere de ionizare mult mai mare decît radiațiile electromagnetice. Pentru a obține valori cât mai reale ale dozei absorbite (interne sau externe) și cât mai apropiate de intimitatea efectelor radiațiilor nucleare asupra corpului iradiat trebuie să se țină seama de transferul de energie a radiațiilor în corpul respectiv sau în elementul de masă (volum) al acestuia; adică, de transferul linear de energie (Linear Energy Transfer — LET) depozitată în locul iradiat și care produce efectul de iradiere, exprimat în $\text{KeV}/\mu\text{m}$. Deoarece cantitatea de energie depozitată în corpul iradiat este în funcție de natura radiațiilor nucleare (ionizante), s-a introdus în calculul dozei absorbite factorul de calitate (Quality Factor — QF), care ține seama de capacitatea de ionizare la trecerea radiațiilor nucleare de un anumit tip printr-un mediu oarecare. De asemenea, trebuie să se țină seama și de distribuția energiei depozitate în volumul sau masa corpului iradiat, fapt pentru care în calculul dozei absorbite s-a mai introdus un al doilea factor, factorul de distribuție (DF). În acest mod, doza măsurată și apoi multiplicată cu acești doi factori reprezintă doza echivalentă (H)

$$H = D_a \cdot QF \cdot DF \quad (1)$$

care se exprimă în unități rem; $1 \text{ rem} = \frac{1}{100} \text{ Sc} = 1 \text{ rad} \times$

$$\times QF \times DF = \frac{1}{100} \text{ Gy} \times QF \times DF \text{ (tabelul 1)}$$

Valorile factorului QF pentru anumite tipuri de radiații și mărimii ale lui LET sînt prezentate în tabelul 2.

Legătura dintre energia radiațiilor nucleare, intensitatea fasciculului și doza absorbită este exprimată prin relațiile (2) și (3). Considerînd că un fascicul de radiații nucleare de energie E_0 și intensitate I_0 iradiază perpendicular pe o suprafață F , pe o durată de timp t , energia transmisă prin suprafața F în timpul t va fi:

$$E_0 = \iint_0^F I_0 dt dF \quad (2)$$

Tabelul 1

Denumirea unității	Simbol	Unitate de măsură pentru :	Echivalențe
Roentgen	R	Doza de expunere la radiații X și γ (special)	1 R = 258 μC · kg ⁻¹ = 1 ues/cm ³ aer = 1 ues/0,001293 g aer
Gray	Gy	Doza absorbită în SI	1 Gy = 1 J/kg = 100 rad
rad	rad	Doza absorbită (special)	1 rad = $\frac{1}{100}$ Gy = $\frac{1}{100}$ J/kg = 100 erg/g țesut biologic
Bequerel	Bq	Activitatea în SI	1 Bq = 27,027 pCi = 1 dezintegrare/s
Curie	Ci	Activitatea (special)	1 Ci = 3,7 · 10 ¹⁰ dezintegrări/s = 3,7 · 10 ¹⁰ Bq
MeV	MeV	Energia (radiațiilor)	1 Mev ≅ 1,602 · 10 ⁻¹³ J = 1,602 · 10 ⁻¹³ kg · Gy = 1,602 · 10 ⁻⁸ g · rad = 1,602 · 10 ⁻⁸ erg
Coulomb per kilogram	C · kg ⁻¹	Expunere la radiații X și γ	Doza absorbită corespunzătoare la expunere de 1C · kg ⁻¹ este în aer D _a = 33,7 Gy, în țesut biologic D _a = 36,4 Gy (Co-60)

Tabelul 2

Tipul radiației	Valoarea QF	Valoarea LET (KeV/m)	Valoarea QF
Radiații X, γ și β ⁻ , β ⁺	1	3,5	1
Neutroni cu E < 10 keV	3	7,0	2
Neutroni cu E ≥ 10 keV	10	23,0	5
Protoni (funcție de E _p)	1-10	53,0	10
Particule α (funcție de E _α)	1-20	175,0	20
Atomi de recul și fragmente de fisiune	20	—	—

Deoarece suprafața respectivă reprezintă o parte dintr-un corp oarecare și cum radiațiile vor fi parțial, ori total, absorbite într-un strat al suprafeței F de substanță cu densitatea ρ și cu un coeficient masic de atenuare μ/ρ, atunci cantitatea de energie absorbită în elementul de masă dm la distanța l de planul suprafeței F va fi

$$\frac{dE}{dm} = \frac{\mu}{\rho} \frac{E_0}{F} e^{-\mu l}$$
 (3)

Pentru distribuția uniformă factorul de distribuție (DF) are valoarea 1, iar pentru cea neuniformă DF > 1. (V. Absorbția radiațiilor nucleare). Pentru metodele de calcul ale debitelor dozelor de radiații nucleare v. Debitul dozel. Doza absorbită intern se referă la iradierea internă produsă de radionuclizii respectivi care au pătruns în organismul uman (sau animal), pe diferite căi (tratamente cu produși radio-

farmaceutici, accidente cu produse radioactive, ca : ingerare, inhalare de vapori sau aerosoli, contaminare exterioară cu pulberi sau soluții radioactive care apoi au difuzat prin piele în organism etc.), unde s-au localizat în anumite organe sau părți ale organismului ori în fluidele din organism. Spre deosebire de doza de iradiere externă, la doza de iradiere internă se ia în calcul timpul efectiv de înjumătățire T_{ef}, care ține seama atât de timpul biologic de înjumătățire T_b (timpul în care, prin mecanisme și procese biologice, cantitatea unui radionuclid oarecare acumulat în organism a fost eliminată la jumătate), cât și de perioada de înjumătățire T_{1/2} (tabelul 5 p. 289) :

$$T_{ef} = \frac{T_b T_{1/2}}{T_b + T_{1/2}}$$
 (4)

De asemenea, se are în vedere valorile constantei de dezintegrare radioactivă; aceasta va fi cea efectivă

$$\lambda_{ef} = \lambda_r + \lambda_b$$
 (5)

În care λ_r este constanta radioactivă, iar λ_b constanta biologică (acea parte a concentrației radioactive eliminate din organism datorită proceselor biologice de metabolizare). Doza absorbită, în cazul iradierii interne, se calculează în funcție de radiația absorbită.

A. Radiații X și γ

$$D_a(tnt) = 0,035 \cdot \Gamma \cdot C_0 \cdot T_{ef} \cdot \bar{g} \left(1 - e^{-0,693 \frac{t}{T_{ef}}} \right), \text{ rad/g (6)}$$

În care Γ este constanta gamma care se calculează cu ajutorul formulei (7); C₀ — concentrația inițială a radionuclidului în organul critic, exprimată în μCi/g țesut biologic; t — timpul

în zile; $\bar{g}$ — factorul geometric al organului iradlat.

$$I = 170 \cdot n_{\gamma} \cdot E_{\gamma} \cdot \frac{\mu}{\rho}, \quad \frac{\text{cm}^2 \cdot \text{rad}}{\text{mCl} \cdot \text{h}} \quad (7)$$

unde n_{γ} reprezintă numărul de cuante emise la un act de dezintegrare gamma; E_{γ} — energia radiației γ , MeV; μ/ρ — coeficientul masic de atenuare.

În cazurile în care nu este necesară o precizie în calcul, doza absorbită intern se poate calcula cu ajutorul formulelor empirice:

$$D_{a(\text{int})} = 0,001 \cdot I \cdot C \cdot \bar{g}, \quad \text{rad/h/g țesut biologic} \quad (8)$$

unde $\bar{g} = 4\pi/\mu_{ef}(1 - e^{-\mu_{ef}r})$; r — raza medie a organului critic.

B. Radiații β^- , β^+ . La fel ca în cazul radiațiilor X și γ , debitul dozei absorbite la iradierea internă se poate calcula atât cu ajutorul unor formule precise, cât și semiempirice:

$$D_{a(\text{int})} = 5,92 \cdot 10^{-4} \cdot C \cdot \bar{E}_{\beta}, \quad \text{rad/s} \quad (9)$$

$$= 2,13 \cdot C \cdot \bar{E}_{\beta}, \quad \text{rad/h}$$

în care C este concentrația radionuclidului β^- sau β^+ , $\mu\text{Cl/g}$ țesut biologic; $\bar{E}_{\beta}$ — energia medie a spectrului β al radionuclidului respectiv, MeV. Pentru cazul unui radionuclid β^- — activ de viață scurtă, localizat într-un organ critic cu volum limitat, doza absorbită (debitul) se calculează conform formulei (10):

$$D_{a(\text{int})} = 73,8 \cdot C_0 \cdot \bar{E}_{\beta} \cdot T_{ef} \left(1 - e^{-\frac{0,693 t}{T_{ef}}}\right), \quad \text{rad/g} \quad (10)$$

în care parametrii au aceeași semnificație ca anterior.

C. Radiații α și protoni. Datorită capacității lor de ionizare mult mai mare decât a celorlalte radiații, particulele α , în cazul iradierii interne, produc efecte biologice dintre cele mai intense și negative, fiind întrecute doar de neutroni și atomii de recul. Considerând că radionuclidul α este uniform distribuit în organul critic respectiv și că energia absorbită într-un gram de țesut biologic este $N_{\alpha} \cdot E_{\alpha}$, debitul dozei absorbite per gram de organ critic este dat de relația:

$$D_{a(\alpha)} = \frac{3,6 \cdot 10^3}{100} 1,6 \cdot 10^{-6} E_{\alpha} \cdot N_{\alpha} \cdot QF, \quad \text{rem/h} \quad (11)$$

în care N este numărul de particule emise de radionuclidul respectiv; E_{α} — energia medie a particulelor α ; QF — factorul de calitate = 10. Doza absorbită intern pentru un radionuclid de viață mai scurtă, cu $T_{1/2}$ de ordinul orelor sau zilelor, se poate calcula cu ajutorul relației (12):

$$D_{a(\text{int})} = 73,8 \cdot C_{\alpha} \cdot E_{\alpha} \cdot QF \cdot T_{ef} \left(1 - e^{-\frac{0,693 t}{T_{ef}}}\right), \quad \text{rem} \quad (12)$$

în care C_{α} este concentrația radionuclidului α în organul critic, $\mu\text{Cl/g}$ țesut biologic; E_{α} — energia, MeV; T_{ef} — perioada efectivă de înjumătățire, în zile, h; t — timpul de iradiere, în h, zile; QF — factorul de calitate = 10.

Doza maximă permisă (DMP), pentru un individ, este doza acumulată într-o perioadă lungă de timp sau rezultată dintr-o singură expunere la radiații nucleare, care, în lumina cunoștințelor actuale prezintă o probabilitate neglijabilă pentru a produce leziuni severe somatice sau genetice în organism; adică este acea doză din care efectele frecvente ce decurg sunt limitate la efecte minore care pot fi considerate acceptabile de către organismul individului expus la radiații și de către autoritățile medicale. Aceste efecte trebuie să fie de natură minoră și care nu pot fi detectate individual, ci numai prin

metode statistice aplicate unui mare grup de indivizi. Doza permisă include concepția că orice îndepărtare de la condițiile de viață oferite de mediul ambiant (din punct de vedere al fondului de radiații) poate duce la riscul apariției unor efecte dăunătoare. De aceea se consideră că orice expunere la radiații pe termen lung, peste pragul fondului natural, include un oarecare risc, fapt pentru care, în practică se ține spre acea doză de radiații permisă, sub care să nu implice un astfel de risc și care să fie acceptabil pentru individ și cu atât mai mult pentru întreaga populație. În acest scop, prin consens, s-a adoptat, de către organismele internaționale de specialitate, ca **doza maximă permisă** să fie de 5 rem/an pentru un individ și de 0,5 rem/an pentru populație sau grupuri mari din aceasta. Dacă doza este acumulată într-o perioadă scurtă, după care iradierea organismului este complet sistată, doza maximă permisă nu trebuie să depășească 3 rem într-o perioadă de 13 săptămâni consecutive, ceea ce doza maximă permisă într-un an pe întreg corpul nu trebuie să depășească 12 rem. Acest lucru se permite din punct de vedere medical și de protecție contra radiațiilor, știind că în organismul uman și în cel animal există mecanisme reparatorii care duc la refacerea celulelor lezate (vătămate) de radiații. Dozele maxime permise pentru anumite părți și organe ale organismului uman sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Locul	Doza maximă permisă rem/an	
	Individuală	Populație
Întreg organismul	5,0	0,5
Oarecare organ singular cu excepția gonadelor, măduvei, oaselor, tiroidei și pleții	15,0	1,5
Cristalinul ochilor	15,0	1,5
Oase, tiroida, plelea pe întreg corpul	30,0	3,0
Mâinile, antebrațul, picioarele	75,0	7,5
Gonadele, măduva	0,5	0,5

Obs. La copiii sub vârsta de 16 ani iradierea tiroidei este limitată la doza maximă de 1,5 rem/an.

Concentrația maximă permisă (CMP) în apă și în aer a unui radionuclid este concentrația radioactivă exprimată în unități curio (submultipli), care, localizate într-un organ critic sau în întreg organismul, nu duc la apariția efectelor dăunătoare sănătății individului sau populației. Valorile CMP pentru cea 250 radionuclizi sunt tabelate, fiind calculate plecând de la doza maximă permisă (DMP), de exemplu pentru aer conform formulei:

$$CMP_{aer} = k_a \frac{qf}{T_{ef} \cdot fa \left(1 - e^{-\frac{0,693 t}{T_{ef}}}\right)} \quad (13)$$

în care k_a este factorul de conversie a unităților de măsură; qf — cantitatea de radionuclid localizat în organul critic; T_{ef} — perioada sau timpul efectiv de înjumătățire; fa — fracțiunea din cantitatea de radionuclid inhalat, care s-a localizat în organul critic; t — timpul pe durata căruia are loc expunerea (iradierea) la radiații. O formulă similară există și pentru calculul CMP în apă.

Sarcina radioactivă corporală maximă permisă (**Maximum Permissible Body Burden — MPB**) indică cantitatea radionuclizilor care rămân (sunt) permanent reținuți în orga-

nism la un anumit nivel și care livrează în organism sau în organul critic doza maximă permisă de 5 rem/an sau, în cazuri excepționale, de 15 sau 30 rem/an (tabelul 3). MPB se calculează cu ajutorul relației (14), știind (postulând) $PMP = 5$ rem:

$$PMP = \frac{k \cdot q \cdot f \cdot E \cdot QF \cdot n}{m} \quad (14)$$

din care se află valoarea lui q , care exprimă sarcina radioactivă dată de radionuclidul respectiv; k — factor de conversie unități măsură; f — fracțiunea din cantitatea de radionuclid reținută în organul critic ($f = 1$, pentru organismul întreg); E — energia livrată de radionuclid; QF — factorul de calitate; n — factorul care arată distribuția neuniformă a radionuclidului în organul critic în care s-a localizat (depozitat).

Doza letală (LD_{50}) este doza absorbită de radiații nucleare într-un timp relativ scurt, la care în organismul iradiat se produc în masă modificări celulare ireversibile, adică efecte letale, și care exprimă, în general, radiosensitivitatea și, în particular, radiorezistența organismului la șocul produs de iradierea cu radiații nucleare în urma căruia apare moartea majorității celulelor și deci moartea unui mare număr de indivizi din totalul indivizilor iradiați. Pentru mamifere, radiosensitivitatea se exprimă prin simbo-

rad, iar cea pentru șobolani și șoareci la 800 rad. Pentru om, $LD_{50/30}$ este de aproximativ 500 rad după o iradiere totală a întregului organism. Animalele cu singe rece au o rezistență la radiații mult mai mare; de exemplu, LD_{50} la melci este 20 000 rad, la unele bacterii până la 50 000 rad, iar la viruși, phagii și o serie de protozoare valorile pentru LD_{50} sînt și mai mari. Efectele probabile și simptomele produse ca rezultat al iradierii întregului organism la diferite doze se prezintă sumar în tabelul 4.

Doza emisă de radioactivitatea naturală

Poluarea radioactivă, înțeleasă în sens absolut, datează din perioada de formare a scoarței și atmosferei pământului. Astfel, litosfera conține o serie de elemente radioactive naturale în cantitate variind de la 4 g/t uraniu la 12 g/t toriu, iar apa oceanului conține până la 0,0005 g/t uraniu, 0,0016 g/t toriu și $3 \cdot 10^{-10}$ g/t radiu. De asemenea, în scoarța pământului se mai găsesc și alte elemente radioactive naturale, afară de cele descendente din cele trei serii radioactive ale uraniului, toriului și actiniului, ca de exemplu: ^{40}K , ^{60}V , ^{87}Rb , ^{115}In , ^{130}Te , ^{133}La , ^{147}Sm , ^{176}Lu , ^{187}Re , ^{209}Bi , ^{232}Th etc. care au perioade de înjumătățire cuprinse între 10^{10} și 10^{17} ani, cu excepția ^{232}Th care are perioada de înjumătățire de 24 400 ani. Sub acțiunea razelor cosmice se formează în continuu o serie de elemente radioactive ^3H , ^{14}C , ^7Be , ^{10}Be , ^{22}Na , ^{32}P , ^{33}P , ^{35}S , ^{36}Cl , parte din acestea fiind apoi larg distribuite pe scoarța pământului și în apele oceanelor datorită precipitațiilor atmosferice. Concentrația ace-

Tabelul 4

Efecte probabile ca rezultat al iradierii întregului organism

Doză joasă		Doză medie		Doză semiletală	Doză letală
0—25 rem	50 rem	100 rem	200 rem	400 rem	600 rem
Nu există efecte clinic detectabile. Probabil nu sînt efecte întîrziate.	Modificări ușoare tranziente ale singelui. Nu sînt alte efecte detectabile clinic. Sînt posibile efecte întîrziate, dar sînt foarte improbabile efecte serioase individuale.	Greață și oboseală cu vomă posibilă. Modificări marcanțe în singe cu recuperare întîrziată. Se așteaptă o scurtare a vieții.	Greață și vomă în primele 24 h. Urmează o perioadă latentă de ~1 săptămînă urmată de o pierdere a părului, a poftei de mîncare, slăbire generală și alte simptome, ca diaree și gît inflammat. Posibilă moartea în 2—6 săptămîni la o mică parte din indivizii expuși la radiații. Este posibilă o recuperare, dar indivizii recuperați vor avea o sănătate subredă cu numeroase infecții ori stări complicate.	Greață și vomă în decurs de 1—2 h de la iradiere. După o perioadă latentă de ~1 săptămînă începe depilarea organismului, pierderea apetitului și o slăbire generală, febră. Apar inflamații severe în gură și gît, mai ales în săptămîna a 3-a. Simptomele ca: paloare, diareea, epitaxis și o epuizare rapidă apar în săptămîna a 4-a; la unii indivizi (probabil pînă la 50% din indivizii iradiați) survine moartea în decurs de 2—6 săptămîni.	Greață și vomă în decurs de 1—2 h de la iradiere. Urmează o scurtă perioadă latentă urmată de simptome ca: diaree, vomă, inflamații în gură și gît în cursul primei săptămîni. Febră, epuizare rapidă și apar cazuri mortale timpurii urmate după a doua săptămînă de moartea tuturor indivizilor iradiați.

lui $LD_{50/30}$, care reprezintă supraviețuirea a 50% din numărul total de animale iradiate în întreg corpul, după 30 zile de la iradiere. Deoarece există comportamente diferite la iradiere, unele specii avînd rezistența diferită la iradierea cu radiații nucleare, valorile LD_{50} vor fi și ele diferite. Astfel, valoarea $LD_{50/30}$ pentru cobai este estimată la 400

tor elemente în apa de ploaie este dată în tabelul 6, iar radioactivitatea naturală a oceanelor în tabelele 7 și 8. De asemenea, există multe regiuni pe glob unde concentrația uraniului în rocele de la suprafață atinge valori de ordinul zeichilor pînă la cîteva procente, care sub acțiunea agenților atmosferici, în speșul apei de ploaie, solubilizează

Tabelul 5

Valorile perioadelor biologice și efective ale unor radionuclizi cu frecvență mai mare de contaminare internă

Radionuclidul	$T_{1/2}$ zile	T_{biol} zile	T_{ef} zile	I_2	Organul critic	Greutate medie, g
^3H	$4,6 \cdot 10^3$	19	19	1,0	întreg organismul	70 000
^{14}C	$2,06 \cdot 10^4$	230	230	—	întreg organismul	—
		35	35	0,6	țesuturile groase	10 000
		180	180	0,07	sistemul osos	7 000
^{23}Na	0,62	19	0,6	1,0	întreg organismul	70 000
^{32}P	14,3	13	6,1	—	întreg organismul	—
		1600	14,0	0,92	sistemul osos	7 000
^{35}S	87,1	22	17	1,0	piele	2 000
^{45}Ca	152	1800	152	0,99	sistemul osos	7 000
^{59}Fe	46,3	65	27	0,64	sînge	5 400
^{60}Co	$19 \cdot 10^3$	8,4	8,4	0,68	ficat	1 700
		9	9	0,14	splînă	150
		21	21	—	întreg organismul	70 000
^{89}Sr	53	192	41	—	întreg organismul	—
$^{90}Sr+X$	$9 \cdot 10^3$	4000	752	0,7	sistemul osos	7 000
$^{90}Sr+Y$	$9 \cdot 10^3$	4000	2700	0,7	sistemul osos	—
^{99}Mo	2,8	150	2,8	0,5	sistemul osos	—
^{131}I	8,08	130	7,5	—	întreg organismul	70 000
		120	7,5	0,2	tiroidă	20
^{210}Po	138,3	100	58	—	întreg organismul	70 000
^{231}Pa	$1,2 \cdot 10^7$	400	400	0,85	sistemul osos	7 000

Tabelul 6

Radionuclid	$T_{1/2}$	Atomi/cm ³ apă ploaie	Viteza de formare în troposferă atomi/min·cm ²
^3H	12,3 a	$2 \cdot 10^4 - 10^6$	60,0
^7Be	53 d	$2 \cdot 10^3 - 6 \cdot 10^3$	1,3
^{10}Be	$2,7 \cdot 10^6$ a	—	6,0
^{14}C	$5,57 \cdot 10^3$ a	14,7 dez./ min	150,0
^{22}Na	2,6 a	40	—
^{32}P	14,5 d	40	—
^{33}P	25 d	30	—
^{35}S	87 d	400	—
^{36}Cl	55 min	2,5	—

parțial oxizii și sărurile de uraniu făcînd astfel ca acestea să intre atât în regnul animal prin apa ingerată, cît și în cel vegetal. Se cunosc deja o serie de plante și arbori din regiunile respective, care acumulează în tulpină și rădăcini săruri solubile de uraniu și toriu, sau există multe izvoare termale sau obișnuite ale căror ape sînt radioactive. Judecînd în mod absolut, contaminarea radioactivă a biosferei există cu mult înainte de apariția omului. Conform datelor recente de cosmogeologie și, în general, ale cercetărilor cosmice întreprinse cu ajutorul sateliților s-a ajuns la concluzia că radioactivitatea naturală a mediului ambiant din epoca antropogenezei nu ar fi fost mult diferită de cea de azi. Astfel, atât regnul vegetal, cît și cel animal s-au format în aceste condiții

Tabelul 7

A. Radioactivitatea naturală a apelor marine
($V = 1,37 \cdot 10^9$ km³)

Radionuclidul	Concentrația medie pCi/l	Radioactivitatea totală, Ci
^{226}Ra	0,02—0,3	$4,2 \cdot 10^7$
^{40}K	300	$1,1 \cdot 10^9$
^{232}Th	$0,1 - 1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,6 - 42 \cdot 10^{11}$
^{238}U	0,2—9,0	$1,4 \cdot 10^7$
^{235}U	—	$3,8 \cdot 10^9$
^{87}Rb	—	$1,1 \cdot 10^7$
^{14}C	—	$8,4 \cdot 10^9$
^3H	0,16	$2,7 \cdot 10^8$
		$2,2 \cdot 10^{10}$

B. Radioactivitatea naturală a unor produse alimentare auzibută ^{226}Ra , ^{40}K , ^{14}C

Produsul alimentar	^{226}Ra	^{40}K	^{14}C
Lapte	$6 \cdot 10^{-2}$ pCi/l	180 pCi/l	500 pCi/l
Carne	8 pCi/kg	2000 pCi/kg	1000 pCi/kg
Grâu	20 pCi/kg	600 pCi/kg	3000 pCi/kg
Cartofi	100 pCi/kg	280 pCi/kg	1500 pCi/kg

Tabelul 8

Distribuția ^{14}C pe pământ, în oceane și în atmosferă

Denumirea componentului	Cantitatea de carbon estimată g/cm ²	Cantitatea de carbon în componentul respectiv, atomi
Atmosferă	0,125	$36 \cdot 10^{27}$
Biosferă (terestră)	0,060	$18 \cdot 10^{27}$
Sol (humus)	0,200	$50 \cdot 10^{27}$
Ape marine de la suprafață	0,180	$50 \cdot 10^{27}$
Ape marine de prefunzime	7,50	$1950 \cdot 10^{27}$
Zăcămintele carbonifere		Total $2100 \cdot 10^{27}$ atomi sau 40 t C-14
— cărbune sedimentar	3 500	} 30 t ^{14}C
— cărbune organic în sedimente	1 300	
— țiței etc.	1,4	

de radioactivitate naturală (expunerea la razele cosmice și ultraviolete, radioactivitatea naturală a scoarței terestre și a apelor oceanelor și, în general, a biosferei), adaptându-se acestor condiții de viață. În acest fel poluarea radioactivă a mediului ambiant se poate defini ca fiind o contaminare artificială a acestuia, peste valorile fondului natural, produsă de om în zilele noastre începând cu descoperirea radioactivității artificiale, cu crearea industriei materialelor nucleare, în special a uraniului, a reactoarelor nucleare, care produc materiale radioactive, a centralelor atomoelectrice ale căror deșeuri radioactive pot contamina riuri, suprafețe mari de sol fertil și atmosfera, dacă nu se iau măsuri speciale de pre-

lucrare și depozitare. Cel mai mare pericol de poluare radioactivă a mediului ambiant îl constituie producția de fisiune și fuziune rezultată din exploziile nucleare atât în scopuri militare, cât și pașnice, în special cele efectuate în atmosferă. Dacă înainte de crearea industriilor atomice, radioactivitatea terestră se atribua elementelor radioactive naturale, în zilele noastre peste 99% din radioactivitatea mediului ambiant se datorează poluării radioactive produsă de om. Plecând de la aceste fapte, s-au întreprins cercetări pentru determinarea dozei maxime permise de iradiere a ființei umane, urmărind efectele radiațiilor radioactive asupra celulei vii. Rezultatele obținute la diferite etape ale dezvoltării cunoștințelor noastre au permis fixarea unor doze limită sub ale căror valori efectele nocive ale radiațiilor radioactive sînt nule sau neglijabile. Astfel, la nivelul cunoștințelor din perioada 1920—1928, cînd încă radioactivitatea artificială nu era descoperită, doza maximă permisă, fixată (1928) de Comisia Internațională de Radioprotecție (radiologică), a fost de 200 mrem/zi, evoluind în 1936 la 100 mrem/zi, în 1948 la 50 mrem/zi, iar în 1958 la 17 mrem/zi, existînd posibilitatea ca în viitor să mai fie micșorată. Ținînd seama de proprietățile chimice și biologice ale unor elemente radioactive naturale de a se fixa în anumite părți (organe) ale corpului uman, unde, ca urmare a unor condiții de viață și muncă deosebite, concentrația lor poate depăși limita admisă trebuie să se țină seama de unele aspecte ale poluării radioactive atribuite surselor naturale.

1. Seria uraniului. Dintre elementele radioactive naturale ale acestei serii se menționează: ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th (ioniu), ^{226}Ra , ^{222}Rn și toți descendenții radiului, care, în general, față de ceilalți nuclizi au o perioadă scurtă de înjumătățire. Ca elemente importante ale seriei uraniului, din punct de vedere al răspîndirii lor în mediul ambiant, sînt de menționat ^{238}U și ^{222}Rn , deoarece ambele elemente formează compuși solubili în apă, care, mai ales în condițiile de exploatare minieră, pot fi considerate surse de poluare radioactivă locală. Uraniul, pe lângă faptul că se găsește solubilizat în apele de mină în concentrații de ordinul 10^{-6} — 10^{-2} g/l, mai poate fi răspîndit și în atmosfera prăfuită de la locurile de exploatare minieră (carriere deschise sau mine) sau a celei de la uzinele de concentrarea minereurilor și de prelucrare metalurgică. Cea mai mare atenție trebuie însă acordată apelor de mină care conțin uraniu și radon și atmosferei locurilor respective în care se acumulează radonul. Deși față de sărurile de uraniu, radonul (gaz nobil) este mai puțin solubil în apă, totuși trebuie avut în vedere concentrarea acestuia în apele de mină și faptul că fiind α -activ ($E_\alpha = 5,48$ MeV) o activitate de 1 Ci reprezintă doar 6,5 μg de radon, ceea ce o cantitate oricît de mică în ape poate produce activități destul de mari în raport cu concentrația maximă permisă. Există un echilibru dinamic între concentrația radonului în atmosferă și cea a radonului din ape. Astfel, s-a determinat că în urma stabilirii echilibrului dinamic între concentrația radonului din apele de mină și cea din atmosfera ambiantă, ultima reprezintă 23% din concentrația totală din apele de mină. Mai mult decît în apă, radonul se solubilizează în grăsimi, în care, la 37°C, concentrația lui raportată la același volum este de 125 ori mai mare. Acest fapt explică acumularea radonului în organismele animal și uman, a cărui concentrație, la echilibru dinamic, atinge valoarea de 45% într-un cm³ de țesut biologic, din concentrația radonului într-un cm³ de aer, din minele de uraniu. Radonul se concentrează în apele de mină datorită difuziei lui din rocile uranifere. Cu apa formează hidrați solubili ce au o constantă de disociație destul de mare, fapt ce explică descompunerea lor și degajarea radonului în atmosferă, funcție de presiune și temperatura mediului ambiant. În tabelul 9 sînt prezentate concentrațiile maxime ale radonului și descendenților lui de serie în atmosfera unor mine de

Tabelul 9

Regiunea uraniferă din S.U.A.	Numărul minelor cercetate	Concentrația maximă a radonului în aer Ci/l $\cdot 10^{-9}$	Conc. maximă a descendenților de serie ai radonului în aer Ci/l $\cdot 10^{-9}$
A	11	59	32,0
B	10	23	17,0
C	7	9,9	26,0
D	9	2,2	32,0
E	8	3,2	6,0
F	3	2,0	7,0
G	4	18,0	18,0
H	25	48,7	37,0
I	4	25,9	59,0
J	3	0,1	11,0
K	4	3,8	0,5
L	7	7,3	7,7
M	25	22,0	30,0
N	7	7,1	12,0

uranu din diferite regiuni uranifere din S.U.A. S-a determinat experimental pe animale că concentrația maximă permisă a radonului în aer este de $1 \cdot 10^{-11}$ Ci/l. Această concentrație este echivalentă cu concentrația radonului din organismul uman, după ce s-a stabilit echilibrul dinamic între radonul din atmosferă și cel din țesutul biologic (bronhi și plămâni). În medie concentrația radonului în atmosfera terestră este de $1 \cdot 10^{-14}$ Ci/l deasupra uscatului și de $1 \cdot 10^{-15}$ Ci/l deasupra oceanelor. Din tabelul 9 se poate constata faptul că valorile maxime ale concentrației radonului determinate în atmosfera minelor de uraniu sint, în general, mult mai mari decât cele permise, lucru ce impune luarea unor măsuri speciale de ventilație și protecție, ținând seama de efectele biologice ale particulelor α ale radonului ($T_{1/2} = 3,8$ d) la care se adaugă și cele ale descendenților săi: ^{218}Po , ^{214}Po , ^{210}Po , ^{214}Bi , ^{210}Bi etc.

2. **Seria actiniului.** Din această serie elementul cel mai important este ^{235}U . El are o abundență în amestecul natural de 0,72% și prin dezintegrare gamma trece în ^{231}Th ($T_{1/2} = 25,6$ h), care, la rândul său — prin dezintegrare β — trece în ^{231}Pa ($T_{1/2} = 3,2 \cdot 10^4$). Prin dezintegrare α protactiniu formează mai mulți descendenți α -activi. În natură aceștia nu au însă o răspindire mare în comparație cu uraniul și radonul și deci nu prezintă o sursă de poluare decât numai pe plan local, în timpul exploatării miniere a zăcămintelor respective și a prelucrării minereurilor de uraniu.

3. **Potasiu-40.** Concentrația totală a potasiului în scoarța terestră este de 2,59% din greutate sau 2,14% din volum, din care abia 0,0118% reprezintă potasiu-40, fiind neuniform răspândit în roci (în funcție de natura rocilor). De exemplu, în granit concentrația potasiului este 2,9%, în șisturi 3%, în gresii 1% etc. În ceea ce privește ^{40}K , concentrația lui în diferite roci variază astfel: roci arse 22 pCi/g; bazalt 7—11 pCi/g; roci sedimentare 0,8—29 pCi/g; granit 30 pCi/g etc. Radioactivitatea naturală a unor produse alimentare atribuită potasiului ^{40}K este dată în tabelul 7.

Carbonul-14 și tritiul de origine cosmică. Măsurătorile de radioactivitate naturală a ^{14}C și ^3H în biosferă au arătat că concentrația acestor doi radionuclizi a rămas constantă în decursul milioanelor de ani stabilindu-se un echilibru, până în ultimele decenii când la cantitatea existentă s-au mai adăugat cantitățile produse prin exploziile atomice și nucleare. La nivelul mării fluxul de particule cosmice de mare energie în limita latitudinilor 40° — 50° N este de $1,10^{-2}$ particule/cm²/s steradian. În majoritatea lor aceste particule sînt protoni, neutroni și mesoni μ , care cu azotul din atmosferă, prin reacție $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$, formează carbonul-14. Vitezele de formare a acestor doi radionuclizi prin interacțiunea radiației cosmice cu componentele troposferei sînt prezentate în tabelul 6. Distribuția carbonului-14 pe pămînt este prezentată în tabelul 7. Din cele 12 kg de carbon conținut în corpul uman, carbonul-14 produce cca $1,8 \cdot 10^5$ particule β /min, reprezentînd aproximativ o sutime din activitatea naturală a corpului. Radiațiile cosmice produc cca 2 atomi de tritiu/cm²/s. Se presupune că în afară de aceasta, cantități

însemnate de tritiu ajung pe pămînt (în atmosferă) datorită unor explozii solare de mare intensitate. Măsurătorile de activități β ale tritiului din atmosferă efectuate în jurul anului 1955, deci înainte de data cînd au fost efectuate explozii termonucleare, au arătat că vaporii de apă, apa de ploaie sau apa din plante sau țesuturile vegetale, conțin tritiu în același raport de 4 atomi de ^3H la 10^{18} atomi de H. Această cantitate a fost declarată ca fiind 4 unități de tritiu. După efectuarea exploziilor termonucleare, în atmosferă, pînă în anul 1961 cantitatea de tritiu din biosferă a crescut extrem de mult: 500 unități de tritiu în apa de ploaie și 10^6 în hidrogenul molecular, din aer. Această concentrație mare, dacă nu este mereu întreținută de noi explozii, descrește simțitor după legea exponențială din atmosferă, în decurs de un an trecînd cu precipitațiile atmosferice în apa oceanelor și parte în vegetația terestră.

4. **Seria toriului.** ^{232}Th este unul din cele mai importante elemente ale acestei serii ($T_{1/2} = 1,39 \cdot 10^{10}$ a) urmat de ^{228}Ac ($T_{1/2} = 6,1$ h) datorită spectrului bogat de 16 ($E_\gamma = 0,06$ — $0,97$ MeV) radiații gamma ce le emite alături de radiațiile β^- ($E_\beta = 1,18$; $1,76$ și $2,10$ MeV), avînd o mare capacitate de ionizare. Deși toronul (^{220}Rn) are perioada de înjumătățire foarte scurtă ($T_{1/2} = 54,2$ s), fiind α -activ ($E_\alpha = 6,2$ MeV), sub formă de gaz, în condiții de exploatare minieră, cu praful fin și vaporii din atmosferă formează aerosoli radioactivi ce pot pătrunde în organism prin căile respiratorii sau prin apa potabilă în care acești aerosoli se dizolvă formînd particule hidratate. Prin dezintegrare α , toronul dă naștere la descendenți α -activi: ^{216}Po , ^{212}Po , ^{212}Bi , ^{216}At etc. care, ajunși astfel în organism, livrează doze de radiații (iradiere internă), ce se pot măsura prin intermediul tehnicilor descrise (v. *Dozimetria radiațiilor nucleare*).

Bibl.: Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1976; Balaban, A. T., Gălățeanu, I., Georgescu, Gh., Simionescu, Ligia, *Compuși marcați și radiofarmaceutici cu aplicații în medicina nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1979; Balaban, A. T., Gălățeanu, I., Georgescu, Gh., Simionescu, Ligia, *Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals Applied in Nuclear Medicine*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1986, John Wiley and Sons, Chichester, New York, Toronto, Brisbane, Singapore, 1986.

DOZĂ LETALĂ, (DL), cantitatea minimă de substanță care provoacă moartea unui animal adult. Din cauza variației de răspuns individual la administrarea de doze letale dintr-o substanță toxică, s-au introdus și valorile:

— DL_0 (doza letală zero), cantitatea de substanță care determină fenomene toxice grave, dar nu letale, la lotul de experiență;

— DML (doza minimă letală), cantitatea minimă de substanță care omoară un singur animal din lot;

— DL_{25} , DL_{50} , DL_{100} reprezintă dozele minime care omoară 25%, 50%, respectiv 100% din animalele din lot.

Caracterizarea toxicității unei substanțe se face prin determinarea valorii DL_{50} , exprimată în mg/kg corp. Substanțele

uranului din diferite regiuni uranifere din S.U.A. S-a determinat experimental pe animale că concentrația maximă permisă a radonului în aer este de $1 \cdot 10^{-11}$ Ci/l. Această concentrație este echivalentă cu concentrația radonului din organismul uman, după ce s-a stabilit echilibrul dinamic între radonul din atmosferă și cel din țesutul biologic (bronhiile și plămâni). În medie concentrația radonului în atmosfera terestră este de $1 \cdot 10^{-14}$ Ci/l deasupra uscatului și de $1 \cdot 10^{-15}$ Ci/l deasupra oceanelor. Din tabelul 9 se poate constata faptul că valorile maxime ale concentrației radonului determinate în atmosfera minelor de uraniu sint, în general, mult mai mari decât cele permise, lucru ce impune luarea unor măsuri speciale de ventilație și protecție, ținând seama de efectele biologice ale particulelor α ale radonului ($T_{1/2} = 3,8$ d) la care se adaugă și cele ale descendenților săi: ^{218}Po , ^{214}Po , ^{210}Po , ^{214}Bi , ^{210}Bi etc.

2. **Seria actiniului.** Din această serie elementul cel mai important este ^{235}U . El are o abundență în amestecul natural de 0,72% și prin dezintegrare gamma trece în ^{231}Th ($T_{1/2} = 25,6$ h), care, la rândul său — prin dezintegrare β — trece în ^{231}Pa ($T_{1/2} = 3,2 \cdot 10^4$). Prin dezintegrare α protactiniu formează mai mulți descendenți α -activi. În natură aceștia nu au însă o răspândire mare în comparație cu uraniul și radonul și deci nu prezintă o sursă de poluare decât numai pe plan local, în timpul exploatarea minieră a zăcămintelor respective și a prelucrării minereurilor de uraniu.

3. **Potasiu-40.** Concentrația totală a potasiului în scoarța terestră este de 2,59% din greutate sau 2,14% din volum, din care abia 0,0118% reprezintă potasiul-40, fiind neuniform răspândit în roci (în funcție de natura rocilor). De exemplu, în granit concentrația potasiului este 2,9%, în șisturi 3%, în gresii 1% etc. În ceea ce privește ^{40}K , concentrația lui în diferite roci variază astfel: roci arse 22 pCi/g; bazalt 7—11 pCi/g; roci sedimentare 0,8—29 pCi/g; granit 30 pCi/g etc. Radioactivitatea naturală a unor produse alimentare atribuită potasiului ^{40}K este dată în tabelul 7.

Carbonul-14 și tritiul de origine cosmică. Măsurătorile de radioactivitate naturală a ^{14}C și ^3H în biosferă au arătat că concentrația acestor doi radionuclizi a rămas constantă în decursul milioanelor de ani stabilindu-se un echilibru, până în ultimele decenii când la cantitatea existentă s-au mai adăugat cantitățile produse prin exploziile atomice și nucleare. La nivelul mării fluxul de particule cosmice de mare energie în limita latitudinilor 40° — 50° N este de $1,10^{-2}$ particule/cm²/s steradian. În majoritatea lor aceste particule sînt protoni, neutroni și meșoni μ , care cu azotul din atmosferă, prin reacție $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$, formează carbonul-14. Vitezele de formare a acestor doi radionuclizi prin interacțiunea radiației cosmice cu componentele troposferelor sînt prezentate în tabelul 6. Distribuția carbonului-14 pe pămînt este prezentată în tabelul 7. Din cele 12 kg de carbon conținut în corpul uman, carbonul-14 produce cea $1,8 \cdot 10^6$ particule β /min, reprezentînd aproximativ o sutime din activitatea naturală a corpului. Radiațiile cosmice produc cea 2 atomi de tritiu/cm²/s. Se presupune că în afară de aceasta, cantități

importante de tritiu ajung pe pămînt (în atmosferă) datorită unor explozii solare de mare intensitate. Măsurătorile de activități β ale tritiului din atmosferă efectuate în jurul anului 1955, deci înainte de cînd au fost efectuate explozii termionucleare, au arătat că vaporii de apă, apa de ploaie sau apa din plante sau țesuturile vegetale, conțin tritiu în același raport de 4 atomi de ^3H la 10^{18} atomi de H. Această cantitate a fost declarată ca fiind 4 unități de tritiu. După efectuarea exploziilor termionucleare, în atmosferă, pînă în anul 1961 cantitatea de tritiu din biosferă a crescut extrem de mult: 500 unități de tritiu în apa de ploaie și 10^6 în hidrogenul molecular, din aer. Această concentrație mare, dacă nu este mereu întreținută de noi explozii, descrește simțitor după legea exponențială din atmosferă, în decurs de un an trecînd cu precipitațiile atmosferice în apa oceanelor și parte în vegetația terestră.

4. **Seria toriului.** ^{232}Th este unul din cele mai importante elemente ale acestei serii ($T_{1/2} = 1,39 \cdot 10^{10}$ a) urmat de ^{228}Ac ($T_{1/2} = 6,1$ h) datorită spectrului bogat de 16 ($E_\gamma = 0,06$ — $0,97$ MeV) radiații gamma ce le emite alături de radiațiile β ($E_\beta = 1,18$; $1,76$ și $2,10$ MeV), avînd o mare capacitate de ionizare. Deși toronul (^{220}Rn) are perioada de înjumătățire foarte scurtă ($T_{1/2} = 54,2$ s), fiind α -activ ($E_\alpha = 6,2$ MeV), sub formă de gaz, în condiții de exploatare minieră, cu praful fin și vaporii din atmosferă formează aerosoli radioactivi ce pot pătrunde în organism prin căile respiratorii sau prin apa potabilă în care acești aerosoli se dizolvă formînd particule hidratate. Prin dezintegrare α , toronul dă naștere la descendenți α -activi: ^{216}Po , ^{212}Po , ^{212}Bi , ^{212}At etc. care, ajunși astfel în organism, livrează doze de radiații (iradiere internă), ce se pot măsura prin intermediul tehnicilor descrise (v. *Dozimetria radiațiilor nucleare*).

Bibl.: Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1976; Balaban, A. T., Gălățeanu, I., Georgescu, Gh., Simionescu, Ligia, *Compuși mareași și radiofarmaceutici cu aplicații în medicina nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1979; Balaban, A. T., Gălățeanu, I., Georgescu, Gh., Simionescu, Ligia, *Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals Applied in Nuclear Medicine*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1986, John Wiley and Sons, Chichester, New York, Toronto, Brisbane, Singapore, 1986.

DOZĂ LETALĂ, (DL), cantitatea minimă de substanță care provoacă moartea unui animal adult. Din cauza variației de răspuns individual la administrarea de doze letale dintr-o substanță toxică, s-au introdus și valorile:

— DL_0 (doza letală zero), cantitatea de substanță care determină fenomene toxice grave, dar nu letale, la lotul de experiență;

— DMI (doza minimă letală), cantitatea minimă de substanță care omoară un singur animal din lot;

— DL_{25} , DL_{50} , DL_{100} reprezintă dozele minime care omoară 25%, 50%, respectiv 100% din animalele din lot.

Caracterizarea toxicității unei substanțe se face prin determinarea valorii DL_{50} , exprimată în mg/kg corp. Substanțele

Tabelul 1

Valorile CMA (medii și maxime), CL_{50} și DL_{50} conform reglementărilor, practicii actuale și datelor din literatura de specialitate pentru unele substanțe toxice

Abrevieri:

h = ore
inh = prin inhalare
iep = iepuri de casă
intv = prin injecție intravenoasă
ipt = intraperitoneal

m = minute
or = pe cale orală
sbc = prin injecție subcutanată
sbl = șobolani
src = șoareci

Nr. crt.	Denumirea substanței	Concentrația admisă în R. S. România a substanței toxice mg/m^3 aer		CL_{50} ppm (vol)/timp	DL_{50} mg/kg corp
		medie	maximă		
1	Acid acetic	20	30	5620 ppm/1 h inh src	525 mg/kg intv src
2	Acetoncianhidrină	15	25	575 ppm/2h inh src	3 mg/kg or src
3	Acetonitril	30	50	$CL_0 = 8000$ ppm/4h inh sbl	200 mg/kg or sbl
4	Acroleină	0,3	0,5	$CL_0 = 8$ ppm/4h inh sbl $CL_0 = 24$ mg/m^3 6h inh sbl	46 mg/kg or sbl —
5	Acid acrilic	5	10	$CL_0 = 6000$ ppm/5h inh sbl	340 mg/kg or sbl
6	Acrilonitril	20	30	$CL_0 = 500$ ppm/4h inh sbl	93 mg/kg or sbl
7	Alcool alilic	3	6	$CL_0 = 250$ ppm/4h inh sbl	42 mg/kg ipt src
8	Trioxid de arsen	0,2	0,5	—	45 mg(As)/kg or sbl
9	Anilină	4	6	$CL_0 = 250$ ppm/4h inh sbl	440 mg/kg or sbl
10	Oxid de carbon	30	50	1807 ppm/4h inh sbl	—
11	Tetraclorură de carbon	50	100	9526 ppm/8h inh src	4620 mg/kg ipt src
12	Clor	—	2	293 ppm/h inh sbl	—
13	Dimetilsulfat	3	8	$CL_0 = 75$ ppm/17m inh src	100 mg/kg intv sbl
14	Epiclorhidrină	5	10	$CL_{100} = 7414$ ppm/30m inh src	90 mg/kg inh sbl
15	Etilenoxid	30	60	1462 ppm/4h inh sbl	330 mg/kg or src
16	Acid cianhidric	5	10	544 ppm/5m inh sbl	3,7 mg/kg sbc sbl
17	Hidrogen sulfurat	10	15	713 ppm/h inh sbl	—
18	Lindan (HCH)	0,3	0,5	—	76 mg/kg or sbl
19	Clorură mercurică în compuși organici	0,01	—	—	10 mg/kg or src
20	Oxizi de azot—NO —NO ₂	—	10	315 ppm/15 m inh iep 67 ppm/4h inh sbl	—
21	Paration	0,05	0,15	—	2 mg/kg or sbl
22	Phosgen	0,2	0,5	75 ppm/30m inh sbl	$DL_{100} = 31$ mg/m^3 20m sbl
23	Piridină	10	15	4000 ppm/4h inh sbl	891 mg/kg or sbl
24	Tetraetilplumb	0,01	0,03	16 ppm/kg inh sbl	15 mg/kg ipt sbl
25	Pentoxid de vanadiu	—	0,5	$CL_0 =$ mg/m^3 2h inh sbl	—

Tabelul 1 (continuare)

Nr. crt.	Denumirea substanței	Concentrația admisă în R. S. România a substanței toxice mg/m ³ aer		CL ₅₀ ppm (vol)/timp	DL ₅₀ mg/kg corp
		medie	maximă		
26	Acid fosforic	0,5	1,5	CL ₀ =100 mg/m ³ inh om	1350 mg/kg or sbl
27	Acid fluorhidric	1	2	500 ppm/1 h inh src	1780 ppm/1h inh maimuță
28	Acid bromhidric	5	10	814 ppm/1 h inh src	—
29	Acid monocloracetic	—	2	—	76 mg/kg or sbl
30	Anhidridă acetică	15	25	CL ₀ =1000 ppm/4 h inh sbl	5 mg/kg sbe sbl
31	Anhidridă italică	5	10	—	1780 mg/kg or sbl
32	Acetat de vinil	50	100	CL ₀ =4000 ppm/4 h inh sbl	4020 mg/kg or sbl
33	Alcool alilic	3	6	CL ₀ =500 ppm/4 h inh sbl	2920 mg/kg or sbl
34	Alcool n-propilic	400	600	CL ₀ =5700 mg/kg or om	42 mg/kg ipt src
35	Aldrin	0,2	0,25	—	1870 mg/kg or sbl
36	n-Butilamină	—	10	CL ₀ =4000/4 h inh sbl	39 mg/kg or sbl
37	p-Cloranilină	5	10	—	500 mg/kg or sbl
38	Clorcian	—	1	118 ppm/30 m inh sbl	100 mg/kg or src
39	Cloropicrină	0,5	0,7	CL ₀ =4 ppm inh om	—
40	Clorură de alil	3	6	CL ₀ =2000 ppm/4 h inh sbl	2200 mg/kg piele iep
41	Cianură de potasiu	3	5	—	10 mg/kg or sbl
42	Ciclohexilamină	50	75	CL ₀ =8000 ppm/4 h inh sbl	710 mg/kg or sbl
43	Crotonaldehidă	1	3	4000 mg/m ³ 30 m inh sbl	300 mg/kg or sbl
44	Diboran	0,5	1,5	80 ppm/4 h inh sbl	—
45	m-Dinitrobenzen	1	1,5	—	42 mg/kg or păsări sălbatice
46	4,6-Dinitrocrezol	0,1	0,3	CL ₀ =1 mg/kg inh om	30 mg/kg or sbl
47	2,4-Dinitrotoluen	1	1,5	—	268 mg/kg or sbl
48	Etilenclorhidrină	10	15	CL ₀ =32 ppm/4 h inh sbl	71 mg/kg or sbl
49	Formaldehidă	—	4	CL ₀ =250 ppm/4 h inh sbl	800 mg/kg or sbl
50	Furfurol	10	15	CL ₀ =153 ppm/4 h inh sbl	127 mg/kg or sbl
51	Hidrazină	0,7	1	570 ppm/4 h inh sbl	60 mg/kg or sbl
52	Hidrogen fosforat	0,2	0,5	11 ppm/4 h inh sbl	—
53	Iodură de metil	15	25	—	110 mg/kg sbe src
54	Nicotină	0,3	0,6	—	70 mg/kg or sbl 7,1 mg/kg intv src
55	Pentaclorfenol	0,5	1,0	—	27 mg/kg or sbl
56	Propenoxid	100	200	1740 ppm/4 h inh src	1140 mg/kg or sbl
57	Rezorcină	10	20	—	301 mg/kg or sbl
58	Tetracloretan	20	30	CL ₀ =1000 ppm/4 h inh sbl	200 mg/kg or sbl
59	o-Toluidină	3	5	—	940 mg/kg or sbl
60	Tricloretilenă	200	300	CL ₀ =110 ppm/8 h inh om	4920 mg/kg or sbl

ce pătrund în organism pe cale respiratorie, și care în mediul industrial reprezintă 80 — 90 % din cazurile de intoxicație, sunt caracterizate prin concentrația letală (CL) a toxicului în atmosferă, asemănătoare DL, însă exprimată în ppm, mg/l, sau % vol. Prin analogie cu DL_{50} se folosește și CL_{50} , care reprezintă concentrația de substanță în atmosferă care omorâ 50 % din indivizii din lot. În mediul industrial în care oamenii lucrează 8 ore/zi, trebuie asigurată însă o concentrație a substanțelor toxice în atmosfera locului de muncă, astfel încât să se prevină: (1) schimbări nedorite în structura corpului sau biochimice; (2) reacții funcționale nedorite, care pot avea efecte nediscernabile asupra sănătății; (3) iritații și alte efecte adverse. Pentru mediul industrial și comunal se stabilesc concentrații maxime admise, CMA, pentru fiecare toxic, spre a evita apariția fenomenelor nocive menționate, deoarece o atmosferă „pură” este practic irealizabilă. Prin CMA se înțelege concentrația maximă admisă pentru o substanță ce reprezintă o concentrație medie din aer și care, cu excepția cazurilor de hipersensibilitate, nu provoacă la nici unul din muncitorii expuși continuu, din cauza muncii lor zilnice, nici un semn sau simptom de boală sau de condiție fizică rea, putând fi pus în evidență prin cele mai sensibile teste acceptate pe scară internațională. Valorile CMA reprezintă prin urmare concentrații medii, deci integrate în timp, la care muncitorii industriali sau agricoli pot fi expuși zilnic câte 8 ore, de-a lungul unei perioade îndelungate, însumând o mare parte a vieții lor. În funcție de potențialul toxic al substanței, CMA sunt clasate în două grupe:

— concentrația maximă admisă, care este concentrația noxelor din zona de muncă, ce nu trebuie depășite în nici un moment al zilei. Aceasta se referă la substanțele ale căror efecte principale se traduc prin fenomene de iritație, sensibilizare sau intoxicație acută, apărute în urma unei expunerii de scurtă durată la concentrații crescute. Din această categorie fac parte iritanții, narcoticii și sensibilizanții, ca: halogenii, formaldehida, dioxidul de azot, acidul cianhidric, clorofomul, clorura de etil, metilmercaptanul ș. a.;

— concentrația medie, rezultată dintr-un număr de determinări reprezentative pentru locul de muncă respectiv și care nu trebuie depășită pe durata unui schimb. Din această categorie fac parte substanțele care se acumulează în timp, în urma expunerii repetate, la concentrații curente. În această categorie intră solvenții, metalele grele, unii derivați clorurați, cum ar fi clorhidrinele ș.a.

În cazul medicamentelor este obligatorie raportarea la d. l. DL_{50} , și la doza terapeutică DE_{50} , raportul lor, denumit

indice terapeutic, IT, fiind un factor relativ de securitate. Condiția ca la doze uzuale medicamentele să nu fie periculoase este: $DL_{50}/DE_{50} \geq 10$. În ceea ce privește substanțele toxice care se găsesc în aerul de la locul de muncă sau în atmosfera comunală, este de menționat că definirea concentrației letale CL_{50} trebuie completată și cu factorul timp. În scara toxicității substanțelor, este considerată o durată de 4 ore pentru concentrații exprimate în ppm, care dau o mortalitate de 30—60 % la șobolani. Se iau în considerație și alte durate de expunere, de exemplu 30 min sau 1 h. Conceptul cunoscut ca legea lui Haber exprimă gradul sau indexul efectului toxic prin produsul dintre concentrație și timp, $K = C \times T$. De asemenea, există o clasificare a substanțelor toxice sau periculoase din mediul industrial:

— pulberi (prafuri) care sunt particule generate de manipularea, concasarea, condiționarea materialelor solide anorganice și organice;

— fum provenit din condensarea după volatilizare a metalelor, însoțite uneori și de reacție chimică, de exemplu oxidare;

— ceață, provenită din condensarea vaporilor sau din dispersii, ca cele de la atomizări;

— vaporii substanțelor care în mod normal sunt lichide sau chiar solide și care trec în această stare prin creșterea temperaturii sau prin scăderea presiunii;

— gaze care pot trece în faza lichidă prin scăderea temperaturii sau creșterea presiunii;

— substanțele solide sau lichide care sunt periculoase numai în anumite situații.

Substanțele exogene (toxice, medicamente, aditivi alimentari, poluanți atmosferici) se pot clasifica (după Hodge și Sterner) în 6 grupe de toxicitate (v. tabelul 2). Toxicitatea este caracteristica unor substanțe rezultată din manifestarea biologică a organismului în care au pătruns. În raport cu diferiți factori, efectele toxice apar cu viteze variate, producând trei tipuri de intoxicații:

— intoxicație acută, totalitatea efectelor toxice produse de o singură doză, putând provoca moartea a 50 % dintre animalele din lot, în interval de 24—48 h.

— intoxicație subacută, totalitatea efectelor toxice produse prin administrarea repetată a unei substanțe toxice în aceeași doză, pe o perioadă corespunzătoare la 10 % din durata medie de viață a speciei animale;

— intoxicație cronică, totalitatea efectelor toxice produse prin administrarea repetată a unei substanțe toxice, în aceeași doză, pe o perioadă lungă, de obicei la cea mai mare parte

Tabelul 2

Scara toxicității (după Hodge, Sterner)

Grupa toxicității	Gradul toxicității	Cale de administrare			Doză letală probabilă la om g
		DL cutanat (iepure) mg/kg	DL ₅₀ doză unică oral (șobolan) mg/kg	Inhalare de vapori timp de 4 h; mortalitate 30—60 % (șobolan), ppm	
1	extrem de toxic	≤ 5	≤ 1	≤ 10	≤ 0,065
2	foarte toxic	5—43	1—50	10—100	4
3	moderat toxic	44—340	50—500	100—1000	31
4	slab toxic	350—2810	500—5000	1000—10 000	570
5	practic netoxic	2820—22 500	5000—15 000	10 000—100 000	1100
6	relativ fără toxicitate	≥ 22 000	≥ 15 000	≥ 100 000	≥ 1100

ce pătrund în organism pe cale respiratorie, și care în mediul industrial reprezintă 80 — 90 % din cazurile de intoxicație, sunt caracterizate prin concentrația letală (CL) a toxicului în atmosferă, asemănătoare DL, însă exprimată în ppm, mg/l, sau % vol. Prin analogie cu DL₅₀ se folosește și CL₅₀, care reprezintă concentrația de substanță în atmosferă care omorâ 50 % din indivizii din lot. În mediul industrial în care oamenii lucrează 8 ore/zi, trebuie asigurată însă o concentrație a substanțelor toxice în atmosfera locului de muncă, astfel încât să se prevină: (1) schimbări nedorite în structura corpului sau biochimice; (2) reacții funcționale nedorite, care pot avea efecte nediscernabile asupra sănătății; (3) iritații și alte efecte adverse. Pentru mediul industrial și comunal se stabilesc concentrații maxime admise, CMA, pentru fiecare toxic, spre a evita apariția fenomenelor nocive menționate, deoarece o atmosferă „pură” este practic irealizabilă. Prin CMA se înțelege concentrația maximă admisă pentru o substanță ce reprezintă o concentrație medie din aer și care, cu excepția cazurilor de hipersensibilitate, nu provoacă la nici unul din muncitorii expuși continuu, din cauza muncii lor zilnice, nici un semn sau simptom de boală sau de condiție fizică rea, putând fi pus în evidență prin cele mai sensibile teste acceptate pe scară internațională. Valorile CMA reprezintă prin urmare concentrații medii, deci integrate în timp, la care muncitorii industriali sau agricoli pot fi expuși zilnic cite 8 ore, de-a lungul unei perioade îndelungate, însumând o mare parte a vieții lor. În funcție de potențialul toxic al substanței, CMA sunt clasate în două grupe:

— concentrația maximă admisă, care este concentrația noxelor din zona de muncă, ce nu trebuie depășite în nici un moment al zilei. Aceasta se referă la substanțele ale căror efecte principale se traduc prin fenomene de iritație, sensibilizare sau intoxicație acută, apărute în urma unei expunerii de scurtă durată la concentrații crescute. Din această categorie fac parte iritanții, narcoticii și sensibilizanții, ca: halogenii, formaldehida, dioxidul de azot, acidul cianhidric, clorofornul, clorura de etil, metilmercaptanul ș. a.;

— concentrația medie, rezultată dintr-un număr de determinări reprezentative pentru locul de muncă respectiv și care nu trebuie depășită pe durata unui schimb. Din această categorie fac parte substanțele care se acumulează în timp, în urma expunerii repetate, la concentrații curente. În această categorie intră solvenții, metalele grele, unii derivați clorurați, cum ar fi clorhidrinele ș. a.

În cazul medicamentelor este obligatorie raportarea la d. l. DL₅₀, și la doza terapeutică DE₅₀, raportul lor, denumit

indice terapeutic, IT, fiind un factor relativ de securitate. Condiția ca la doze uzuale medicamentele să nu fie periculoase este: $DL_{50}/DE_{50} \geq 10$. În ceea ce privește substanțele toxice care se găsesc în aerul de la locul de muncă sau în atmosfera comunală, este de menționat că definirea concentrației letale CL₅₀ trebuie completată și cu factorul timp. În scara toxicității substanțelor, este considerată o durată de 4 ore pentru concentrații exprimate în ppm, care dau o mortalitate de 30—60 % la șobolani. Se iau în considerație și alte durate de expunere, de exemplu 30 min sau 1 h. Conceptul cunoscut ca legea lui Haber exprimă gradul sau indexul efectului toxic prin produsul dintre concentrație și timp, $K = C \times T$. De asemenea, există o clasificare a substanțelor toxice sau periculoase din mediul industrial:

— pulberi (prafuri) care sînt particule generate de manipularea, concasarea, condiționarea materialelor solide anorganice și organice;

— fum provenit din condensarea după volatilizare a metalelor, însoțite uneori și de reacție chimică, de exemplu oxidare;

— ceață, provenită din condensarea vaporilor sau din dispersii, ca cele de la atomizări;

— vaporii substanțelor care în mod normal sînt lichide sau chiar solide și care trec în această stare prin creșterea temperaturii sau prin scăderea presiunii;

— gaze care pot trece în faza lichidă prin scăderea temperaturii sau creșterea presiunii;

— substanțele solide sau lichide care sînt periculoase numai în anumite situații.

Substanțele exogene (toxice, medicamente, aditivi alimentari, poluanți atmosferici) se pot clasifica (după Hodge și Sterner) în 6 grupe de toxicitate (v. tabelul 2). Toxicitatea este caracteristica unor substanțe rezultată din manifestarea biologică a organismului în care au pătruns. În raport cu diferiți factori, efectele toxice apar cu viteze variate, producînd trei tipuri de intoxicații:

— intoxicație acută, totalitatea efectelor toxice produse de o singură doză, putînd provoca moartea a 50 % dintre animalele din lot, în interval de 24—48 h.

— intoxicație subacută, totalitatea efectelor toxice produse prin administrarea repetată a unei substanțe toxice în aceeași doză, pe o perioadă corespunzătoare la 10 % din durata medie de viață a speciei animale;

— intoxicație cronică, totalitatea efectelor toxice produse prin administrarea repetată a unei substanțe toxice, în aceeași doză, pe o perioadă lungă, de obicei la cea mai mare parte

Tabelul 2

Scara toxicității (după Hodge, Sterner)

Grupa toxicității	Gradul toxicității	Cale de administrare			Doză letală probabilă la om g
		DL cutanat (iepure) mg/kg	DL ₅₀ doză unică oral (șobolan) mg/kg	Inhalare de vapori timp de 4 h; mortalitate 30—60 % (șobolan), ppm	
1	extrem de toxic	≤ 5	≤ 1	≤ 10	≤ 0,065
2	foarte toxic	5—43	1—50	10—100	4
3	moderat toxic	44—340	50—500	100—1000	31
4	slab toxic	350—2810	500—5000	1000—10 000	570
5	practic netoxic	2820—23 500	5000—15 000	10 000—100 000	1100
6	relativ fără toxicitate	> 22 000	> 15 000	> 100 000	> 1100

din viață a speciilor care trăiesc puțin, uneori viața lor întregă sau mai multe generații, funcție de efectul urmărit.

Căile de pătrundere în organism a substanțelor toxice pot fi:
— căi indirecte — substanța pătrunde din mediul exterior în țesut, prin tegumente, mucoase sau seroase, după care intră în circulația generală. Dintre aceste căi, cele mai importante sînt: absorbția prin căile respiratorii, absorbția prin piele și absorbția gastrointestinală;

— căi directe (imediate, parenterale) — folosite în toxicologie, în studiile experimentale și pentru administrarea unor medicamente. Injectarea substanțelor se face intravenos, aceasta fiind calea cea mai directă, mai rapidă și mai completă de pătrundere în organism. Calea subcutanată reprezintă introducerea substanței în țesutul hipodermic, de unde difuzează direct în circulația sanguină. Calea intramusculară, din cauza vascularizării sale intense, este mai rapidă decît calea subcutanată. Calea intrarahidiană se folosește atunci cînd este nevoie să se evite bariera hematoencefalică. În ceea ce privește căile indirecte, în mediul industrial aproape 90% din intoxicații se produc pe cale respiratorie, prin piele și gastrointestinal.

Absorbția prin căile respiratorii. Așa cum s-a arătat, pulberile, fumul, ceața și, mai ales, vaporii și gazele se amestecă cu aerul și sînt inspirate cu cel cca 10 m^3 aer în cele 8 ore de muncă ale unui om. Din fericire nu toate substanțele din aer ajung în mod obligatoriu în sine; unele sînt reținute pe mucoase și expectorate, altele mai sînt exhalate. Gazele însă pot pătrunde, ca și oxigenul, direct în sine, prin plămîni. Din această cauză este necesară o bună ventilație a locurilor de muncă, cu aer curat.

Absorbția prin piele. Mercurul, plumbul și alte metale se pot absorbi prin piele, însă cea mai importantă categorie de substanțe care străbat cu oarecare ușurință pielea sînt solvenții organici clorurați, dar nu numai din atmosfera industrială, ci și din stropii de pe hainele de protecție, sau de pe suprafețele udate. Și alte produse toxice clorurate, cum sînt clorhidrinele, se manifestă ca și solvenții. O altă cale de contaminare cu solvenți este folosirea acestora la degresarea unor piese, la spălătul mîinilor, aceasta din urmă fiind și una din cauzele principale ale dermatitelor.

Absorbția gastrointestinală. În general este de importanță minoră, deoarece substanțele exogene trebuie să străbată în plus și bariera hepatică și numai după aceea pot ajunge în circulația sanguină. În plus, pătrunderea substanțelor toxice pe această cale este mai puțin probabilă (bineînțeles, cu excepția unor greșeli grave sau la intenții).

Pe baza experiențelor efectuate, se cunosc dozele letale (CL_{50} , DL_{50}) ale substanțelor, produselor, materiilor prime și intermediare care intră în procesele tehnologice industriale, de asemenea CMA și pragurile ce nu vor fi depășite. Aceste valori sînt diferite de la o țară la alta, din care cauză în literatură se dau comparativ și „cele mai scăzute concentrații sau doze letale publicate”. În tabelul 1 se dau CMA, DL_{50} și CL_{50} pentru o serie de substanțe conform reglementărilor și practicilor din țară.

Bibl.: Irving, N., Sax. *Dangerous Properties of Industrial Material*, Third Edition, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1968; Schleier, Leroy, Pause, Denis, *Hazardous Materials*, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1976; The International Technical Information Institute, ITI, *Toxic and Hazardous Industrial Chemicals, Safety Manual for Handling and Disposal with Toxicity and Hazard Data*, New York, 1977; Cotrău, Marțian, *Toxicologie, principii generale*, Ed. Junimea, Iași, 1978; Ministerul Industriei Chimice, *Fișe Toxicologice*, 1981.

DOZIMETRIA RADIATIILOR NUCLEARE, grup de metode care au ca scop determinarea energiei transmise de radiații unei unități de masă, în general, într-o substanță oarecare (corp), și, în particular, în țesutul biologic uman. D. r. n. se bazează, în principal, pe măsurarea efectelor produse de radiații ca urmare a interacțiunii lor cu materia.

Radiațiile nucleare (ionizante), la trecerea lor prin materie, interacționează cu atomii și moleculele substanțelor producînd ionizarea mediului respectiv și, totodată, o excitație atomică. Unele radiații nucleare, ca de exemplu particulele α și β , protonii și alte radiații corpusculare ce poartă sarcină, acționează direct asupra atomilor și moleculelor respective producînd ionizarea acestora, pe cînd altele, ca neutronii (care nu poartă sarcină) și radiațiile electromagnetice (X și γ) produc ionizarea prin intermediul electronilor secundari rezultați la ciocnirea lor cu atomii și moleculele mediului respectiv. Prin măsurarea ionizării produse de radiațiile nucleare, folosind diferite dispozitive, detectori, instrumente și aparate electronice, se poate pune în evidență cantitatea de energie transmisă de radiații și, în final, dozarea acestora în unitatea de masă a substanței iradiate. De asemenea, în afară de fenomenul ionizării, pentru dozarea energiei transmise de radiațiile nucleare sau depozitate în unitatea de masă a unui corp, se mai folosesc și alte fenomene fizice și chimice (secundare) produse de radiații, ca de exemplu: excitația atomilor și disociația moleculelor, efectul Cerenkov sau radioactivitatea produsă de neutroni (în cazul dozimetriei neutronilor). Deoarece procesele de interacțiune a radiațiilor nucleare (ionizare) au o natură stohastică, distribuția energiei depozitate la nivel molecular este foarte neomogenă. De aceea, în calculele dozimetrice, pentru o mai bună precizie, trebuie să se aibă în vedere o serie de factori, mai ales în cazul dozimetriei unui cîmp mixt de radiații ($\gamma + \beta$, $\gamma +$ neutroni etc.), ca: funcția de distribuție a energiei depozitate, pentru toate interacțiunile posibile; numărul absolut de interacțiuni (ciocniri) a radiației cu moleculele și atomii substanței (țesutului) iradiate; producerea de particule primare și secundare în procesul de iradiere; procese de excitare și ionizare care, în final, produc efecte în materialul iradiat. Numărul perechilor de ioni ce se formează într-o substanță iradiată este în funcție de energia radiației respective și de natura substanței. O anumită parte din această energie este consumată pentru procesul de ionizare, adică pentru a scoate un electron din atomul neutru cu care radiația nucleară interacționează. Această energie constituie *potențialul de ionizare* a atomului respectiv. Pentru majoritatea elementelor, potențialele de ionizare au valori cuprinse între 5 și 20 eV. În cele mai numeroase cazuri valoarea energiei consumate pentru producerea unei perechi de ioni este mai mare decît aceea a potențialului de ionizare. Aceasta reflectă faptul că o anumită parte din energia totală a fost consumată pentru excitația atomului respectiv. În d.r.n. valoarea medie a energiei consumate pentru producerea unei perechi de ioni (pozitiv și negativ), notată cu W , este considerată ca fiind un indicator valoros de concepție, deoarece, în cazul unei substanțe, cunoscînd pe W , și energia radiației nucleare (ionizante) se poate estima numărul de perechi de ioni ce s-au format la iradierea substanței respective. Prin ionizare se înțelege numărul total de ioni formați într-un volum V de substanță la trecerea (sau absorbția) radiației nucleare prin aceasta. Deocînd se folosesc diferiți termeni care exprimă gradul de ionizare (intensitatea), ca de exemplu: în radiologie se folosește termenul *densitate de ionizare* sau *ionizare specifică*, care, în general, determină acțiunea biologică a radiațiilor. Deoarece, cu excepția gazelor, în lichide și solide este dificil sau imposibil de observat nemijlocit densitatea de ionizare sau ionizarea specifică, acești termeni sînt înlocuiți cu termenul *transferul linear de energie* (*Linear Energy Transfer*), notat cu $L.E.T.$. Ionizarea specifică (I_{sp}) pentru o anumită radiație nucleară, de exemplu, este definită ca fiind numărul de perechi de ioni ce se formează pe 1 cm de parcurs al radiației în mediul respectiv, ca fiind o valoare ce depinde de viteza (energia cinetică) particulei și de numărul atomic Z al atomilor mediului adică, în final, de potențialul de ionizare a substanței care atenuează (absorbe) radiația. Pentru particulele α în aer, ionizarea specifică are valori cuprinse între 10 000 și 70 000 perechi ioni/cm, funcție de energia radiației $\alpha \cdot I_{sp}$ se poate formula matematic

prin relațiile:

$$I_{sp} = \frac{dE/dx}{W}; \quad \bar{I}_{sp} = \frac{E_{\alpha}}{WR} \quad (1)$$

în care: dE/dx reprezintă capacitatea de atenuare (frinare) lineară a mediului (aerului), exprimată în eV/cm, și indică energia transmisă (transferată) mediului pentru efectuarea procesului de ionizare și excitație de-a lungul parcursului R ; W —potențialul de ionizare; $\bar{I}_{sp}$ —ionizarea specifică medie (v. *Absorbția radiațiilor nucleare*). Radiația β , pe lângă faptul că prin atenuarea ei într-un mediu oarecare produce o ionizare (primară) conform relației (1), aceasta, prin frinare în mediul respectiv, își convertește o parte din energia ei inițială, în radiații X , numite *radiații X de frinare* (Bremsstrahlung). Acest proces are loc cu preponderență la energii ale radiațiilor β peste 1 MeV. Frația de energie a unui fascicul de radiații β convertită în radiații X la atenuarea lor într-un material, este aproximativ dată de relația:

$$F \approx 7 \cdot 10^{-4} Z E_k \quad (2)$$

în care Z reprezintă numărul atomic al atomilor din care este constituit materialul absorbant, iar E_k —energia în MeV a fascicului β . Astfel, pentru un fascicul β cu energia de 1 MeV, fracția din energia acestuia convertită în radiații X , la frinarea lui în plumb, este de aproximativ 6%. Datorită acestui fenomen atenuarea unui fascicul de radiații β are loc după o lege exponențială, descrisă de relația (3):

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3)$$

în care I_0 este intensitatea inițială a fascicului β ; I —intensitatea fascicului β după atenuarea lui în stratul de material cu grosimea x (cm); μ —coeficientul linear de absorbție (cm^{-1}). În mod curent μ se exprimă sub formă de coeficient masic de atenuare (μ/ρ) în care ρ este densitatea materialului absorbant și deci μ/ρ se măsoară în cm^2/g , iar x în g/cm^2 (v. tabelele 1, 2 și 3). La atenuarea lor într-un material oarecare radiațiile X și γ interacționează cu atomii respectivi în trei tipuri de procese: efect fotoelectric, efect Compton și formare de perechi de ioni. Din toate aceste procese rezultă electroni care apoi ionizează sau produc excitația altor atomi ai substanței respective.

În d.r.n., pentru determinarea energiei transmise de radiații unei substanțe oarecare se folosesc următoarele metode principale de măsurare și detecție: a) metoda ionizării; b) metoda chimică; c) metoda luminescenței și d) metoda activării cu neutroni (pentru dozarea fluxurilor de neutroni și fotoni).

Metoda ionizării, cea mai cuprinzătoare și răspândită, folosește următoarele instrumente și aparate: camere de ionizare (camere cu ceață, camere cu scintilații (scintei), camere cu fisune etc.); contori proporționali; contori Geiger-Müller și detectori semiconductori care, la rândul lor, sînt de mai multe tipuri.

Metoda chimică folosește ca mijloc de detecție și dozare a radiațiilor nucleare efectele chimice produse de acestea în diferite medii: a) filme fotografice; b) soluții pe bază de apă ce conțin anumite substanțe chimice (sulfat feros, sulfat ceric etc.), care interacționează cu produsele de radioliză a apei, proporțional cu cantitatea de radiații (doza) absorbită (dozimetrul Fricke); substanțe organice, ca: acid benzoic în amestec cu altele, de exemplu chinină, triclorotilenă, cloroform etc., sau alte sisteme pe bază de acizi organici. **Metoda luminescenței** folosește anumite proprietăți și efecte optice în diferite materiale cînd acestea sînt supuse iradierii cu radiații nucleare. Astfel, unele materiale plastice, cristale sau sticle fosfatice prezintă la iradiere, ori la încălzire, efecte de radiofotoluminescență, termoluminescență sau efecte combinate, care pot fi măsurate și permit dozarea energiei transmise (depozitate) de radiații. Metoda activării

cu neutroni sau cu particule încălente (de la acceleratori de particule) se folosește, în general, la determinarea fluxurilor de neutroni în instalațiile nucleare sau la detectarea neutronilor rezultați în anumite reacții nucleare ori prezența lor în spațiile adiacente unor reactoare nucleare etc.

APARATE ȘI INSTRUMENTE DOZIMETRICE BAZATE PE METODA IONIZĂRII

Camera de ionizare. În principiu, camera de ionizare constă dintr-un corp cilindric prevăzut cu doi electrozi (fig. 1).

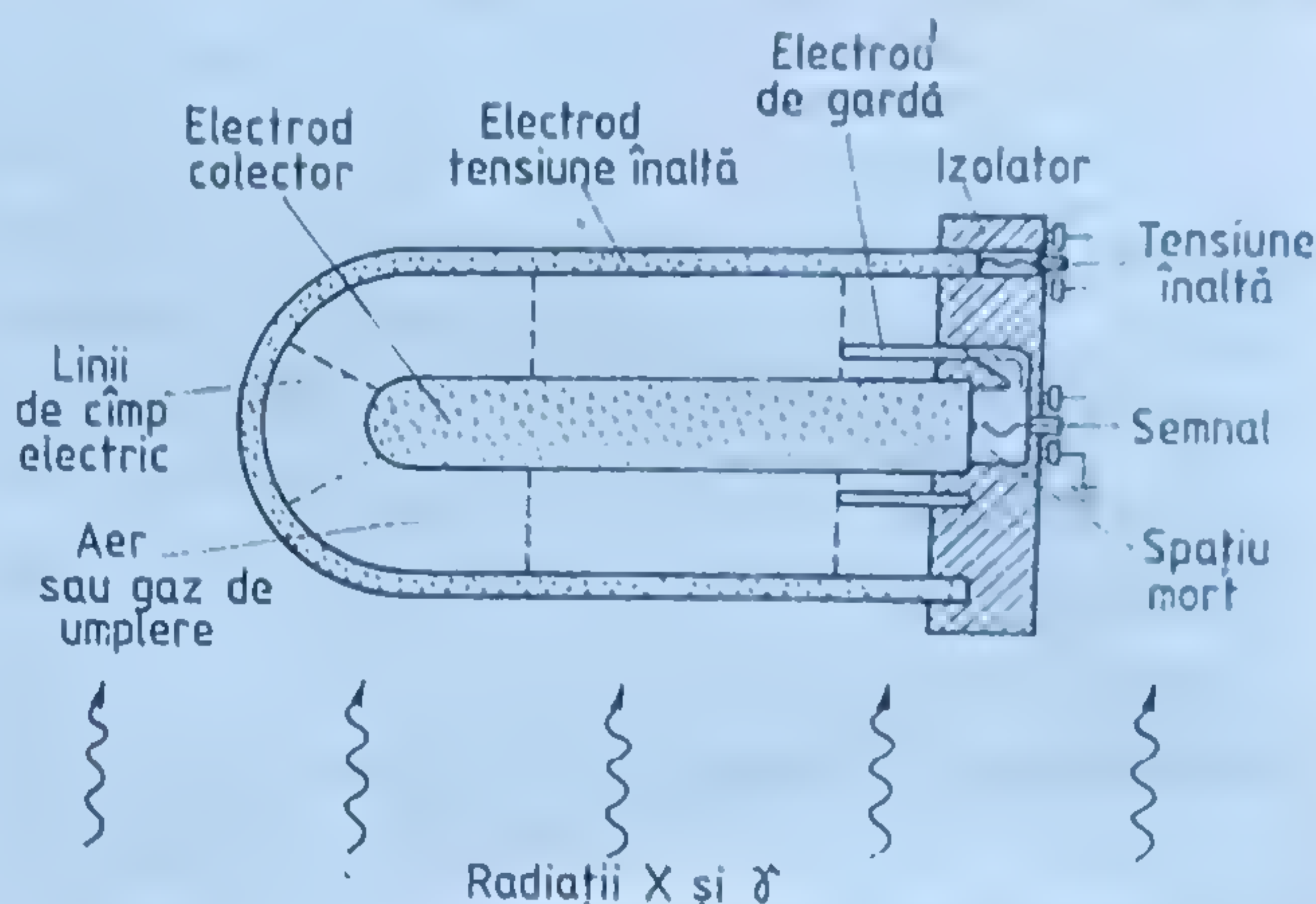


Fig. 1. Schema unei camere de ionizare.

Camera este umplută cu un gaz, care poate fi aer sau un gaz pur compus din atomi și molecule cu un potențial de ionizare bine definit (heliu, argon etc.). În funcție de natura radiațiilor destinate măsurătorilor dozimetrice unele tipuri de camere de ionizare sînt prevăzute cu ferestre dintr-un material penetrabil la radiațiile cu energii joase cu o grosime a pereților ferestrei pînă la $7 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Există camere capsulate, în care gazul de umplere rămîne în cameră pentru o perioadă lungă, sau camere care se umplu cu gaz (aer) la intervale scurte de timp. În ambele situații, pentru a obține o acuratețe mărită în măsurători, se fac corecții la citirea rezultatelor în funcție de masa gazului din camera de ionizare, deoarece aceasta poate fi influențată de presiunea atmosferică și de temperatură. De asemenea, volumul camerei trebuie să fie adecvat ca mărime pentru evitarea unor erori în măsurarea curentului, foarte mic, rezultat din descărcarea ionilor negativi pe electrodul colector. Camera funcționează astfel: pe perețele camerei care joacă rolul de electrod (catod) se aplică o tensiune înaltă, V , în așa fel încît electrodul colector din mijlocul camerei devine încălcat pozitiv (anod). Radiațiile nucleare care penetrează pereții camerei (sau ai ferestrei) interacționează cu atomii (moleculele) gazului de umplere din cameră și produc o ionizare a acestuia. Sub acțiunea câmpului electric existent între cei doi electrozi, ionii negativi (electroni) vor fi atrași spre anod (electrodul colector central), iar cei pozitivi spre electrodul negativ, adică la catod (pereții camerei). Viteza cu care se deplasează ionii negativi și pozitivi spre electrozi este în funcție de intensitatea câmpului electric, de natura gazului și de presiunea gazului din cameră. Prin descărcarea electronilor pe anod se produce sarcina electrică care modifică tensiunea circuitului electric. Sarcinile fiind colectate, constituie pulsuri (semnale) care se dirijează spre componentele electronice de măsură a intensității și numărului lor. Prin calibrare cu surso standard se face o corelare precisă între numărul de pulsuri (intensitatea curentului de ionizare livrat de cameră) și cantitatea de radiații corespunzătoare unei unități de măsură a dozei de radiații exprimată fie în unități ale sistemului SI, fie în unități speciale (v. *Doză de radiații nucleare, Definiții dozei*). În funcție

Tabelul 1

Valorile coeficienților masici de absorbție a radiației β în țesutul biologic (sursă punctiformă)

E_{max} MeV	μ / cm^2/g	E_{max} MeV	μ / cm^2/g	E_{max} MeV	μ / cm^2/g	E_{max} MeV	μ / cm^2/g
0,100	350	0,475	56	0,725	31,0	0,975	20,0
0,125	325	0,500	52	0,750	29,0	1,00	19,0
0,150	300	0,525	48	0,775	28,0	1,25	15,0
0,175	260	0,550	45	0,800	27,0	1,50	11,5
0,200	225	0,575	42	0,825	25,3	1,75	9,0
0,225	190	0,600	40	0,850	24,0	2,00	7,2
0,275	133	0,625	38	0,875	23,0	2,25	6,1
0,300	115	0,650	36	0,900	22,5	2,50	5,3
0,325	100	0,675	34,3	0,925	21,7	2,75	4,7
0,350	90	0,700	33,0	0,950	21,0	3,0	4,3
0,375	80						
0,400	73						
0,425	67						
0,450	61						

Tabelul 2

Valorile coeficienților masici și lineari de absorbție a radiațiilor γ în diferite medii

Energia MeV	(μ/g) aer cm^2/g	(μ/g) apă cm^2/g	(μ/g) ț. biol. cm^2/g	μ_{aer} $cm^{-1} \cdot 10^{-5}$	$\mu_{apă}$ cm^{-1}	$\mu_{ț. biol.}$ cm^{-1}
0,03	0,1470	0,1470	0,1540	17,90	0,147	0,1400
0,04	0,0640	0,0647	0,0677	8,00	0,0647	0,0615
0,05	0,0384	0,0394	0,0409	4,86	0,0394	0,0358
0,06	0,0292	0,0304	0,0312	3,70	0,0304	0,0276
0,08	0,0236	0,0253	0,0255	3,06	0,0253	0,0230
0,10	0,0231	0,0252	0,0252	3,00	0,0252	0,0229
0,20	0,0268	0,0300	0,0297	3,47	0,0300	0,0273
0,30	0,0288	0,0320	0,0317	3,72	0,0320	0,0291
0,40	0,0296	0,0329	0,0325	3,80	0,0329	0,0299
0,50	0,0297	0,0330	0,0327	3,80	0,0330	0,0300
0,60	0,0296	0,0329	0,0325	3,78	0,0329	0,0299
0,80	0,0289	0,0321	0,0318	3,75	0,0321	0,0292
1,00	0,0280	0,0311	0,0308	3,56	0,0311	0,0283
1,50	0,0255	0,0283	0,0281	3,28	0,0283	0,0257
2,00	0,0234	0,0260	0,0257	3,04	0,0260	0,0236
3,00	0,0205	0,0227	0,0225	2,72	0,0227	0,0206
4,00	0,0186	0,0205	0,0203	2,49	0,0205	0,0206
5,00	0,0173	0,0190	0,0188	2,35	0,0190	0,0173
6,00	0,0163	0,0180	0,0176	2,23	0,0180	0,0164
8,00	0,0150	0,0160	0,0163	2,10	0,0160	0,0150
10,00	0,0144	0,0155	0,0154	2,01	0,0155	0,0144

Tabelul 3

Valorile coeficienților de atenuare a unui fascicul de radiații γ în diferite materiale de protecție

Energia γ MeV	μ_{Pb} cm^{-1}	μ_{Fe} cm^{-1}	μ_{Al} cm^{-1}	μ_{beton} cm^{-1}	$\mu_{\text{apă}}$ cm^{-1}
0,1	60,00	2,82	0,444	0,378	0,1710
0,125	35,00	1,95	0,388	0,330	0,1590
0,15	24,40	1,58	0,362	0,308	0,1510
0,175	15,40	1,27	0,336	0,286	0,1430
0,2	11,80	1,13	0,323	0,275	0,1370
0,25	6,58	0,94	0,296	0,252	0,1270
0,3	4,76	0,85	0,278	0,236	0,1190
0,35	3,31	0,78	0,265	0,226	0,1120
0,4	2,51	0,73	0,251	0,214	0,1060
0,5	1,72	0,66	0,228	0,194	0,0967
0,6	1,37	0,60	0,210	0,179	0,0894
0,7	1,12	0,56	0,196	0,167	0,0835
0,8	0,99	0,52	0,184	0,156	0,0786
0,9	0,86	0,50	0,176	0,150	0,0743
1,0	0,79	0,47	0,166	0,141	0,0706
1,1	0,72	0,45	0,158	0,134	0,0673
1,2	0,68	0,43	0,152	0,129	0,0644
1,3	0,64	0,41	0,146	0,124	0,0620
1,4	0,60	0,40	0,141	0,120	0,0597
1,5	0,58	0,38	0,137	0,116	0,0576
1,6	0,55	0,37	0,131	0,111	0,0555
1,7	0,54	0,36	0,128	0,109	0,0538
1,8	0,53	0,35	0,124	0,106	0,0521
1,9	0,52	0,34	0,120	0,102	0,0507
2,0	0,51	0,33	0,117	0,100	0,0493
2,5	0,48	0,32	0,106	0,090	0,0438
3,0	0,46	0,31	0,094	0,080	0,0396
4,0	0,47	0,30	0,084	0,071	0,0339
5,0	0,49	0,29	0,075	0,064	0,0302
6,0	0,51	0,28	0,072	0,061	0,0277
7,0	0,53	0,26	0,070	0,060	0,0256
8,0	0,55	0,25	0,068	0,058	0,0242
9,0	0,58	0,24	0,063	0,054	0,0231
10,0	0,60	0,23	0,062	0,53	0,0221

de tensiunea aplicată, camera de ionizare are mai multe domenii de lucru. După cum se observă din curba prezentată în fig. 2, la o tensiune mică, ionii formați nu primesc viteza

va fi:

$$\Delta V_p = \frac{ANe}{C} = \frac{10^3 \cdot 10^5 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{10 \cdot 10^{-12}} = 1 \text{ V} \quad (5)$$

Pentru particulele β care au o putere de ionizare mai mică decât a particulelor α , N , pentru același parcurs liber este de numai cca 100 perechi ioni și ΔV_p are o valoare de 10^{-3} V. Folosind teoria Bragg-Gray, camerele de ionizare pot fi utilizate pentru determinarea debitului dozei prin convertirea valorii curentului de ionizare măsurat în unități ale debitului de doză de iradiere, în aer sau în țesutul biologic etc., construind pentru acest scop camere de ionizare standardizate. Doza limită de radiații nucleare care au penetrat în interiorul camerei este estimată cu ajutorul relației (6):

$$D = J_v \cdot \rho_m \cdot \bar{W} \quad (6)$$

În care J_v reprezintă numărul de perechi de ioni în unitatea de masă a gazului, ρ_m — raportul dintre coeficientul masic de atenuare în mediul absorbant (aer, țesut biologic etc.) și cel al gazului din cameră, $\bar{W}$ — energia necesară producerii unei perechi de ioni în gaz. Doza absorbită într-un mediu m se mai poate calcula din valorile curentului de ionizare măsurat cu camera, determinând mai întâi expunerea X la radiații (v . Debitul dozei) și ale cărei valori se introduc în relația (7):

$$D_m = \frac{\bar{W}}{e} \cdot \frac{(\mu_{en}/\rho)_m}{(\mu_{en}/\rho)_{aer}} \cdot X \quad (7)$$

În care μ_{en}/ρ reprezintă coeficienții de absorbție masică: indicii m și aer se referă la mediul în care se absorb radiațiile sau în aer; X — expunerea la radiații sau capacitatea radiațiilor electromagnetice de a ioniza aerul exprimată în R (1 R = $2,58 \cdot 10^{-4} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1} = 1 \text{ ues}/0,001293 \text{ g aer}$); $\bar{W}$ — energia medie necesară pentru a produce o pereche de ioni (în aer $\bar{W} = 33,7 \text{ eV}$). Considerând că în aer $\bar{W}/e$ este egal cu $33,7/\text{e} \cdot \text{J} \cdot \text{C}^{-1}$, iar dacă debitul expunerii, în R, îl multiplicăm cu 0,869, valoarea lui D_m , atunci, se obține în rad. În prezent există camere de ionizare standardizate care măsoară direct doza absorbită exprimată în rad sau Gy (Gray). În acest scop s-au construit diferite tipuri de camere de ionizare utilizate curent în practica dozimetrică: a) camere standard de ionizare pentru radiații β și electroni; b) camere de ionizare pentru măsurarea cimpurilor de radiații; c) camere de ionizare cu umplere continuă, pentru măsurarea gazelor radioactive; d) camere de ionizare pentru spectrometrie α .

Contori proporționali cu gaz. Așa cum rezultă din curba prezentată în fig. 2, referitoare la amplificarea crescândă a numărului pulsurilor în funcție de tensiunea aplicată pînă la 2000 V (domeniul 3), se pot construi contori proporționali cu gaz, care pot fi utilizați cu mare randament, pentru măsurători dozimetrice ale radiațiilor care posedă o energie joasă, de exemplu radiații X slabe cu energia de ordinul 20 keV. De asemenea, au fost construiți, pe acest principiu, contori proporționali cu gaz în curgere continuă (sau umplere internă), prevăzuți cu fereastră (de mică sau alt material adecvat), destinați măsurătorilor de radioactivitate a gazelor ce conțin tritiu (^3H) sau carbon radioactiv (^{14}C). Cu acest tip de contor pot fi măsurate radioactivitățile ale surselor solide (de dimensiuni mici), care se introduc în contor pe un suport într-o geometrie fixă sau variabilă. Cu acest tip de contor (fig. 3), afară de substanțe radioactive β și γ de energie joasă, se fac măsurători dozimetrice și de radioactivitate α , fiind mai sensibili de cca $10^4 - 10^5$ ori mai mult decât o cameră de ionizare obișnuită. Impulsurile rezultate în contor sînt trimise într-un preamplificator atașat contorului, de unde acestea sînt introduse într-un sistem (dispozitiv) electronic de înregistrare și afișare numerică. De asemenea, folosind standardele radioactive, cu energii apropiate sau exacte ca cele ale radio-

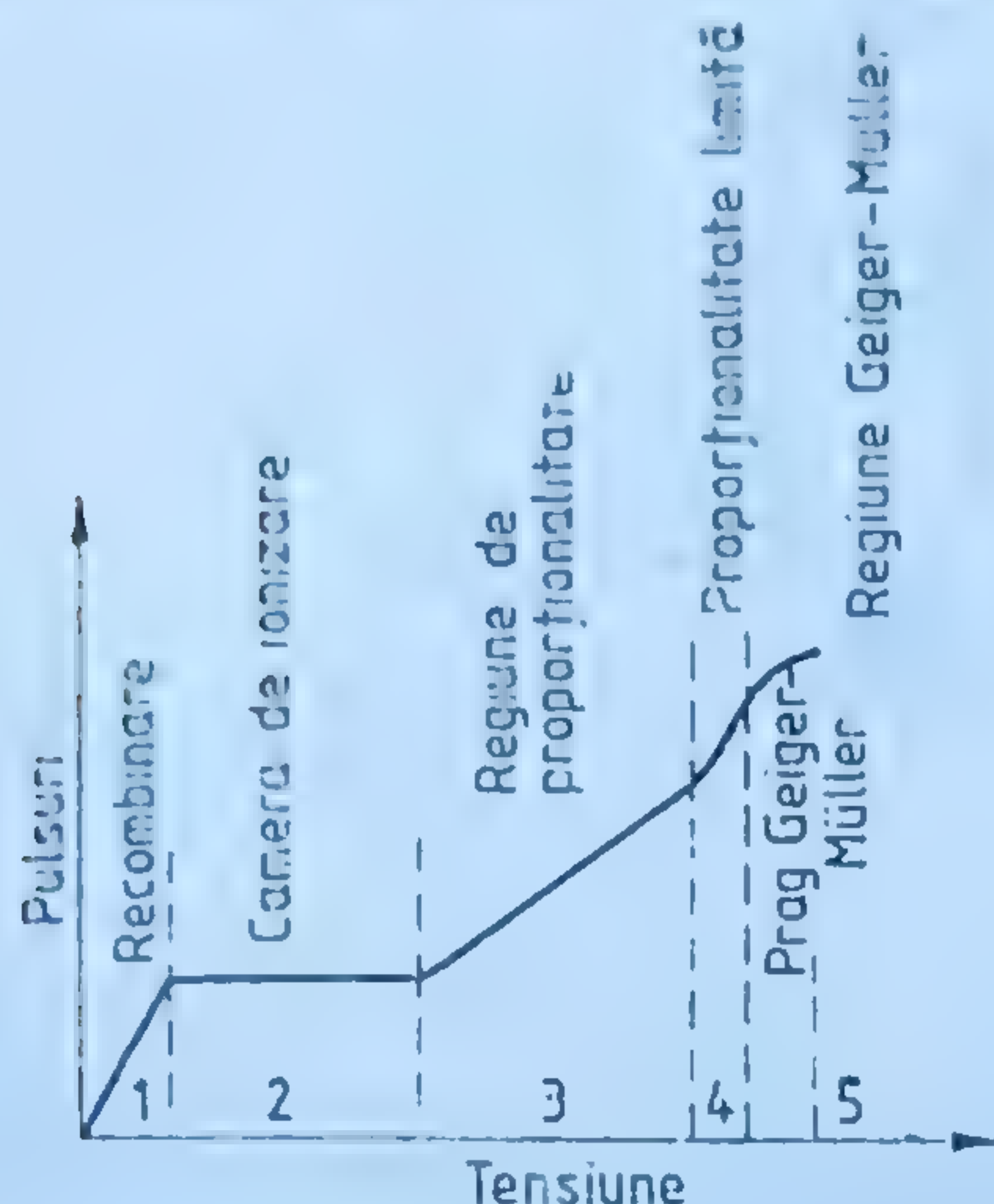


Fig. 2. Curba de domenii a camerei de ionizare.

de deplasare spre electrozi suficient de mari pentru a fi colectați, astfel că o parte din aceștia se recombina (domeniul 1), fiind neutralizați. La tensiuni mai mari procesul de recombinație devine neglijabil, iar cantitatea pulsurilor se stabilizează, rămânând aproape constantă la o anumită creștere a tensiunii (domeniul 2), iar curentul de ionizare este la valoarea maximă. Acest domeniu este de fapt domeniul de lucru al camerelor de ionizare în care curentul colectat atinge valoarea de saturație și care crește sau scade în funcție de cantitatea de radiații. O creștere suplimentară de tensiune aplicată la catod produce o proporționalitate între intensitatea impulsurilor și creșterea tensiunii. Acesta este domeniul în care, în gaz, are loc o amplificare a ionizării datorită producerii suplimentare de ioni secundari, din cauza ciocnirii ionilor primari, care au suficientă energie cinetică (viteză), în drumul lor spre electrodul colector, pentru a produce noi acte de ionizare în gazul din cameră. La rîndul lor, ioni secundari, fiind și ei accelerați de cîmpul electric mare, pot produce alți ioni și astfel are loc o ionizare în cascadă. În acest domeniu, numărul pulsurilor ce rezultă în cameră depinde de numărul inițial al ionilor produși în gaz. Din această cauză camerele sau contorii care lucrează în acest domeniu de tensiune se numesc *contori proporționali*. În domeniul proporțional 3 (fig. 2), fiecare din ioni primari N produce la rîndul lor A ioni secundari (A devenind factorul de amplificare), astfel că valoarea pulsurilor ΔV_p va fi:

$$\Delta V_p = \frac{AQ}{C} = \frac{Ne}{C}, \text{ V} \quad (4)$$

În care Q este cantitatea totală de sarcini electrice a ionilor primari, A — factorul de amplificare, C — capacitatea sistemului, e — sarcina electronului, $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Valoarea factorului A depinde de tensiunea aplicată, raza cilindrului (corpului) camerei și cea a electrodului colector, de natura și presiunea gazului din cameră. La contorii proporționali valoarea factorului A poate atinge valori pînă la 10^5 sau 10^6 . Pentru exemplificare se consideră capacitatea de ionizare a două tipuri de radiații nucleare α și β , considerate ca avînd aceeași energie medie de 3,5 MeV. Gazul de umplere este aerul. În cazul particulelor α , care la trecerea prin mediul din camera de ionizare (aer) își pierd total energia, numărul de perechi de ioni produs va fi de cca 10^5 , știind că pentru radiația α în aer $W = 35 \text{ eV/pereche ioni}$. Capacitatea C a sistemului fiind de 10 pF și $A = 10^3$, pulsul de tensiune V_p

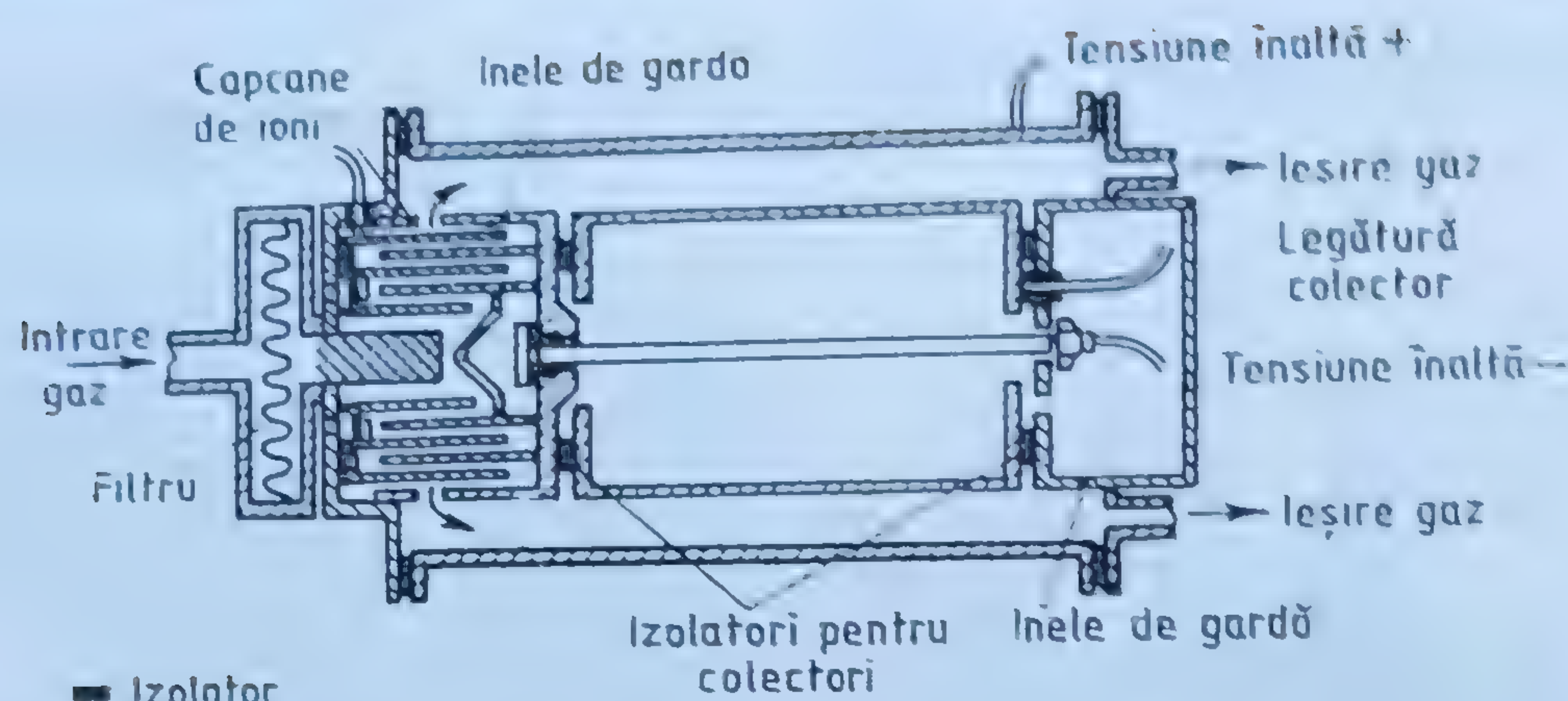


Fig. 3. Schema unui contor pentru gaze radioactive.

izotopilor supuși măsurărilor dozimetrice, se pot face determinări dozimetrice absolute de radioactivitate. Sensibilitatea acestui tip de contor atinge valoarea de $50 \cdot 10^{-18}$ atomi tritium la un atom de hidrogen într-un gaz, echivalentă cu o activitate de $0,16 \text{ pCi/cm}^3$ în apă.

Contori Geiger-Müller (G-M). În domeniul 5, denumit „prag de tensiune” Geiger (fig. 2), numărul pulsurilor devine independent față de numărul ionilor primari din gazul ionizat. Aceasta înseamnă că, chiar un singur act de ionizare primară poate produce un efect de ionizare în cascadă; în ansamblu, se produce o descărcare multiplă de sarcini de-a lungul firului central (anod). Deoarece în regiunea Geiger-Müller tensiunea aplicată este atât de înaltă încât fiecare ion din cascadă are o suficientă energie ca să producă o nouă cascadă, numărul total al pulsurilor nu mai este o funcție de numărul inițial al ionilor formați în procesul de ionizare primară. Pulsurile în această regiune 5 sînt mult mai mari decît în regiunea de „proporționalitate” 3. Dat fiind că, în acest caz, toate pulsurile au aceeași amplitudine, contorul G-M nu poate distinge tipul de radiație, așa cum poate s-o facă contorul proporțional cu umplere internă, în plus avînd fondul de pulsuri mai ridicat. Acest fapt rezultă din invarianța factorului de amplificare A și a numărului N de ioni, al căror produs $A \times N$ rămîne constant la o tensiune aplicată fixă. Datorită sensibilității mari față de radiații, în prezent există variante de contori G-M cu fereastră ceea ce permite utilizarea lor și pentru măsurători dozimetrice ale unor surse radioactive cu energii joase, ca de exemplu, de tritium și carbon-14, dar de activitate înaltă. De asemenea, cu contorii G-M nu pot fi măsurate doze de radiații X cu energii $< 50 \text{ keV}$. Unul dintre avantajele acestui tip de contor este acela că, datorită amplitudinii mari și constante a pulsurilor livrate, pentru înregistrarea și afișajul acestora sînt necesare circuite electronice simple și întreg sistemul este ușor de operat.

Contori cu scintilații. Acest tip de contori (detectori) este foarte sensibil pentru aproape toate categoriile de radiații nucleare. Din acest motiv aceștia au devenit unul din instrumentele foarte utile și de bază în detectarea radiațiilor nucleare, în special în spectrometria radiațiilor X și γ de energii peste 100 keV . În calitate de detectori cu scintilații, în practică, există mai multe tipuri: cristale organice (antracen, trans-stilben etc.), cristale anorganice (iodură de sodiu dopată cu talu, sulfură de zinc etc.), soluții solide organice, lichide organice și gaze nobile. Dintre aceștia mai frecvent sînt utilizați detectori cu cristale anorganice, cei cu cristale organice și lichidele organice PPO (2,5 - difeniloxazol) și POPOP ((5 - feniloxazol - 2-il)-benzen). Mecanismul de funcționare a detectoarelor cu scintilații a fost descoperit odată cu contorul cu gaz, dar o răspîndire largă a acestora s-a produs începînd cu 1950, după descoperirea fotomulti-

plicatorului și introducerea lui în componența aparatelor de dozimetrie a radiațiilor. Acesta constă în următoarele: cînd radiațiile electromagnetice (X și γ) sau corpusculare (α , β , protoni etc.) avînd o energie E penetrează în interiorul scintilatorului, acestea interacționează cu moleculele matricei scintilatorului, le excită și le ionizează și are loc un transfer de energie moleculelor fluorescente sau unor centri fluorescenți din matrice. Acest proces este însoțit de o emisie de N fotoni care sînt detectați de un fotomultiplicator și convertiți în electroni (eficiență de $\sim 25\%$) și apoi amplificați ca număr de cea 10^6 în tuburi denumite dynode cu 11 etaje (trepte). Pulsurile de electroni de la anodul fotomultiplicatorului sînt convertite în pulsuri de tensiune prin intermediul unei mici capacități de $\sim 30 \text{ pF}$, amplificate și apoi contorizate într-un analizor multicanal sau într-o simplă instalație cu afișaj numeric. Contorul cu scintilații poate fi utilizat fie pentru detectarea radiațiilor în cadrul unui spectrometru, fie ca dozimetru, în cazul cînd în loc de pulsuri se măsoară sarcinile produse de ionizare în scintilator. Emisia specifică de fotoni în scintilator este în funcție de debitul de energie depozitată în acesta și rezultă din relația (8):

$$\frac{dL}{dx} = \frac{S dE/dx}{(1 + kB)dE/dx} \quad (8)$$

în care S este eficiența de scintilație (la valori mici ale lui dE/dx , L devine egal cu produsul SE); kB — „constanta de stingere (extincție) a ionizării”. Pentru particulele α relația (8) prin integrare devine:

$$L = \int_0^R \frac{S}{kB} dx = \frac{S}{kB} R \quad (9)$$

în care R este parcursul liber mediu al particulelor α . La energii joase a radiațiilor X și γ sau în cazul particulelor α scintilatorul organic nu prezintă o linearitate a răspunsului în funcție de energia depozitată: la fel se comportă și scintilatorul cu cristal anorganic (NaI (Tl) și CsI (Tl)). Acești detectori cu scintilații pot fi utilizați în spectrometria radiațiilor nucleare chiar la energii sub 50 keV , dacă măsurătorile respective sînt însoțite de corecții corespunzătoare. Schematic, în fig. 4, se prezintă succesiunea componentelor unei instalații cu contor cu scintilații. Scintilatorul lichizi PPO și POPOP și alții ca DM-POPOP (1,4-bis-(4-metil-5-fenoxazol-2-il) benzen) au proprietatea că, în amestec cu o soluție ce conține o substanță (ori mai multe) radioactivă, radiațiile nucleare, la fel ca și în scintilatorul cu cristal, produc o ionizare însoțită de o emisie de fotoni, care, la rîndul lor, sînt convertiți

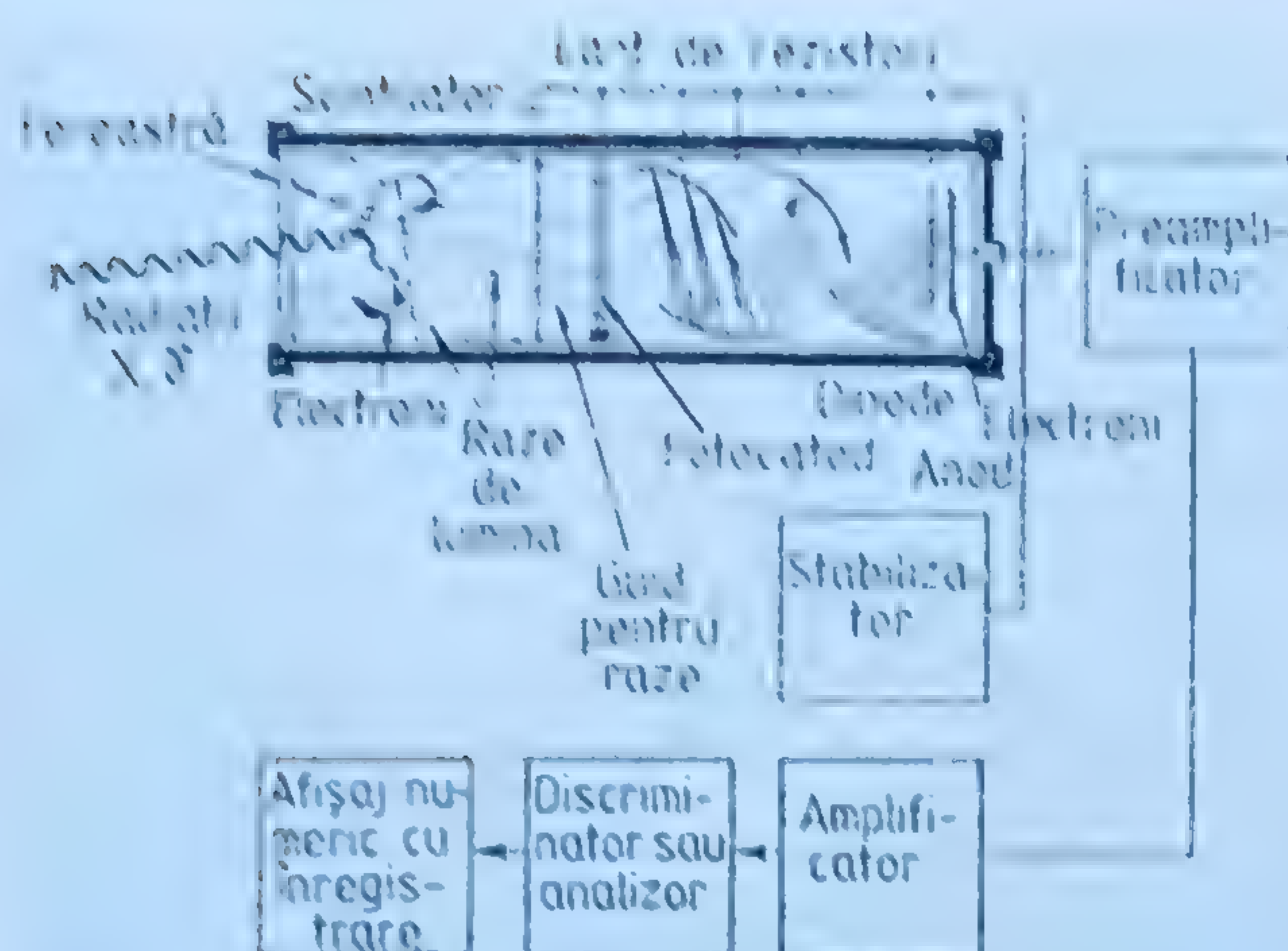


Fig. 4. Schema unei instalații cu contor cu scintilații.

În electroni și apoi în pulsuri de tensiune folosind diferite scheme și instalații electronice. Scintilatorii sînt larg folosiți în prezent la determinarea radioactivității radioizotopilor α și β în diferite forme chimice, cu o eficiență de pînă la $\sim 100\%$. Iapt pentru care s-au conceput și fabricat mai multe tipuri de spectrometre cu diferite utilizări. Schematic, o asemenea instalație este prezentată în fig. 5.

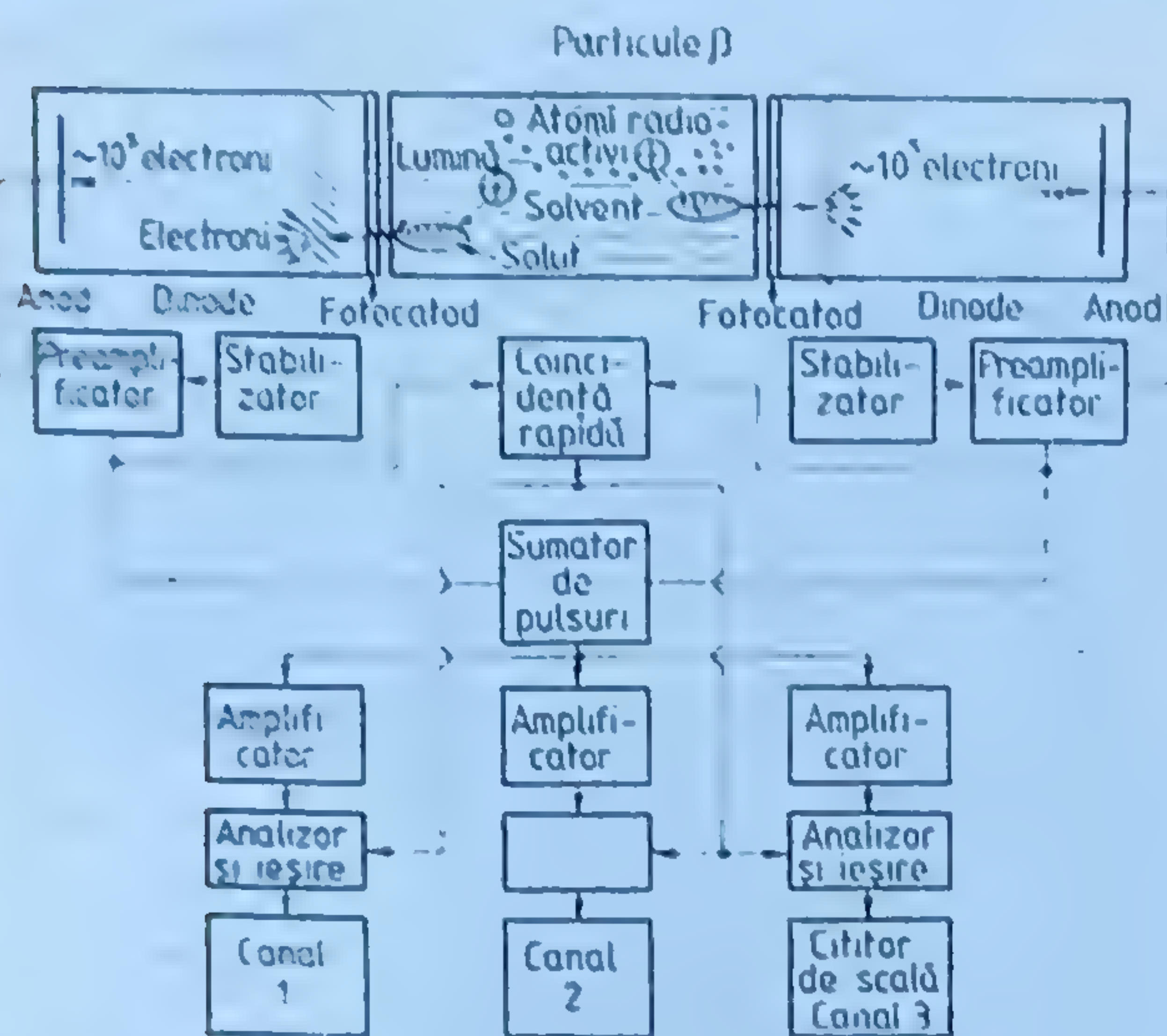
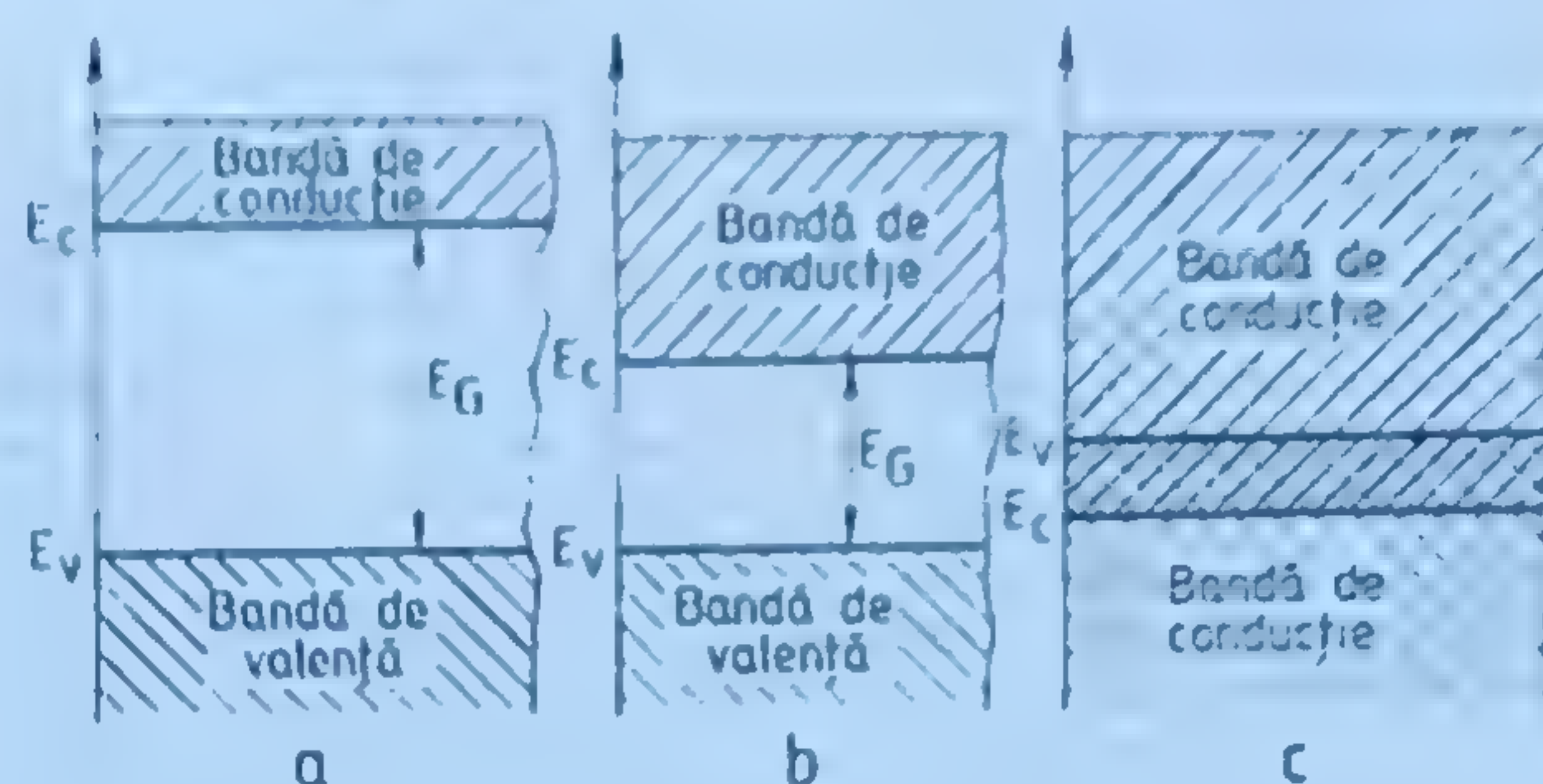


Fig. 5. Schema unei instalații cu scintilatori lichizi.

Detectori cu semiconductori. Din punct de vedere al rezistivității electrice, un material semiconductor este un material a cărui rezistivitate are valoarea cuprinsă între cea a unui material izolat (cca $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$) și cea a unui material conductor electric (sub $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$), posedînd unele proprietăți ce sînt comune ambelor categorii de materiale. Astfel, un semiconductor posedă o conductivitate electronică în care circulația curentului electric se realizează atât prin deplasarea de electroni, cît și prin deplasarea „găurilor”. Rezistivitatea semiconductorilor este în strînsă dependență de temperatură, ea fiind o funcție descendentă, scăzînd odată cu creșterea temperaturii, ceea ce este invers la materialele conductoare. Conform teoriei benzilor în cristalele solide, atomii dens așezați în anumite tipuri de rețele cristaline își modifică stările lor energetice individuale. Prin aceasta are loc o aranjare a acestor stări în benzi compuse dintr-un anumit număr de

niveluri energetice apropiate între ele. Numărul acestor niveluri formate este egal cu numărul total al atomilor în cristal. Structura acestor benzi, într-un anumit cristal, determină forma de conductivitate a solidului respectiv. După cum reiese din fig. 6, cînd banda superioară de energie este total com-

Fig. 6. Schema benzilor energetice în solide:
a — izolator; b — semiconductor; c — metal.

pletată cu electroni, conductivitatea nu este posibilă, iar materialul are proprietatea de izolat; cînd banda superioară de energie nu este total completată cu electroni, conductivitatea poate avea loc, materialul respectiv este conductor. Banda inferioară de energie care este completată total sau aproape total cu electroni se numește *bandă de valență*, iar banda imediat superioară se numește *bandă de conducție*. Intervalul de energie E_G , care separă banda de conducție de banda de valență, este specifică ca mărime fiecărui cristal și se numește *energie de activare intrinsecă*. La materialele izolatoare acest interval este mare, adică banda interzisă este largă, ceea ce împiedică trecerea unui electron termic excitat ($3 kT/2$) de a face „saltul” din banda de valență în banda de conducție. La metale acest interval (fig. 6) nu există și cele două benzi (permise) de valență și conducție se întrepătrund și astfel se asigură realizarea conductivității, adică „curgerea” electronilor (sau a curentului) prin cristallul respectiv. La cristalele semiconductoare intervalul de energie E_G (banda interzisă) este mult mai redus decît în cazul materialelor izo-lante. Astfel, la semiconductori, de la un anumit nivel de agitație termică, electronii dobîndesc o energie suficientă pentru a putea trece peste banda interzisă, din banda de valență în banda de conducție. În acest fel, la unii semiconductori, are loc o generare corelată atât de electroni liberi (n), cît și de „găuri libere” (p) în mod egal ($n = p$). Acest tip de semiconductori se numesc *semiconductori intrinseci*. Există astfel de semiconductori, ca : germaniu și siliciu (tetravalenți), hexavalenți, ca seleniu și telur ori compuși ai acestora : carbura de siliciu (4-4), arseniura de galiu (3-5), telurura de cadmiu (2-7) etc. Energia de activare intrinsecă (E_G) pentru acești semiconductori la 300 K este prezentată în tabelul 4.

Tabelul 4

Cristale	Ge	Si	Ga-As	Te-Cd	Si-C
E_G la 300 K, eV	0,72	1,15	1,35	1,5	3,0

Energia de activare intrinsecă este o funcție descendentă de temperatură și, în formă aproximativă, este dată de relația :

$$E_G(T \text{ K}) = E_G(0 \text{ K}) - T\beta$$

În care T este temperatura termodinamică; $E_G(0 \text{ K})$ — energia de activare intrinsecă la zero absolut; β — coeficient

de temperatură care pentru Ge este de cea $2,23 \cdot 10^{-4}$ eV/K, iar pentru Si de $3,6 \cdot 10^{-4}$ eV/K. *Semiconductorii extrinseci* se caracterizează, spre deosebire de cei intrinseci, prin aceea că cristalele lor sînt impurificate în mod controlat, adică sînt *dopate*, cu un anumit număr de atomi străini care înlocuiesc în parte atomii elementului de bază din care este constituită rețeaua cristalină. Astfel se creează defecte în rețeaua cristalină de natură deficitară în atomi, în nodurile rețelei (defect Schottky) sau acumulare de atomi interstițiali în altele părți ale rețelei (defect Frenkel) sau chiar dislocații mecanice. Cînd într-un cristal de siliciu (tetravalent) se introduc atomi de fosfor (pentavalent) în poziție interstițială, unul din cei cinci electroni de valență ai fosforului rămîne nelegat de atomii de siliciu din rețea. Acest electron ocupă o poziție în care funcția lui de undă este localizată în apropierea atomului pentavalent și acest nivel energetic se numește *nivel donor*, fiind situat în bandă interzisă, dar aproape de banda de conducție, avînd o energie de activare intrinsecă destul de mică (E_D). În acest caz o anumită excitație termică imprimă electronului respectiv o suficientă energie ca să poată trece din banda interzisă în banda de conducție. Acest tip de semiconductor posedă o conductivitate extrinsecă de tip „n”. Locul rămas vacant (gaura) posedă sarcină pozitivă, nu este mobil și nu poate participa la conducție. Dacă în rețeaua cristalină a siliciului se introduc atomi de aluminiu (trivalent) se produce fenomenul invers față de cel prezentat: se creează un deficit de electroni de legătură în rețea și apar „găuri”, care ocupă anumite poziții și ale căror funcții de undă sînt localizate pe lângă atomul trivalent, pe *niveluri acceptoare* de electroni. La fel devine ușor pentru un electron din *banda de valență* să treacă pe *nivelul acceptor*, creînd astfel o „gaură” mobilă ce participă la conducție pe cînd electronul rămîne fixat și nu poate participa la procesul de conducție. Acest tip de cristal se numește tip „p”. Un detector semiconductor se compune dintr-un cristal semiconductor, omogen de tip n sau p ori eterogen de tip n^+/p , p/n sau $p/i/n$ (detector cu joncțiune), care este plasat între doi electrozi conectați la o sursă de tensiune (cu polarizare inversă la detectorii cu joncțiune) prin intermediul unei rezistențe de sarcină (fig. 7).

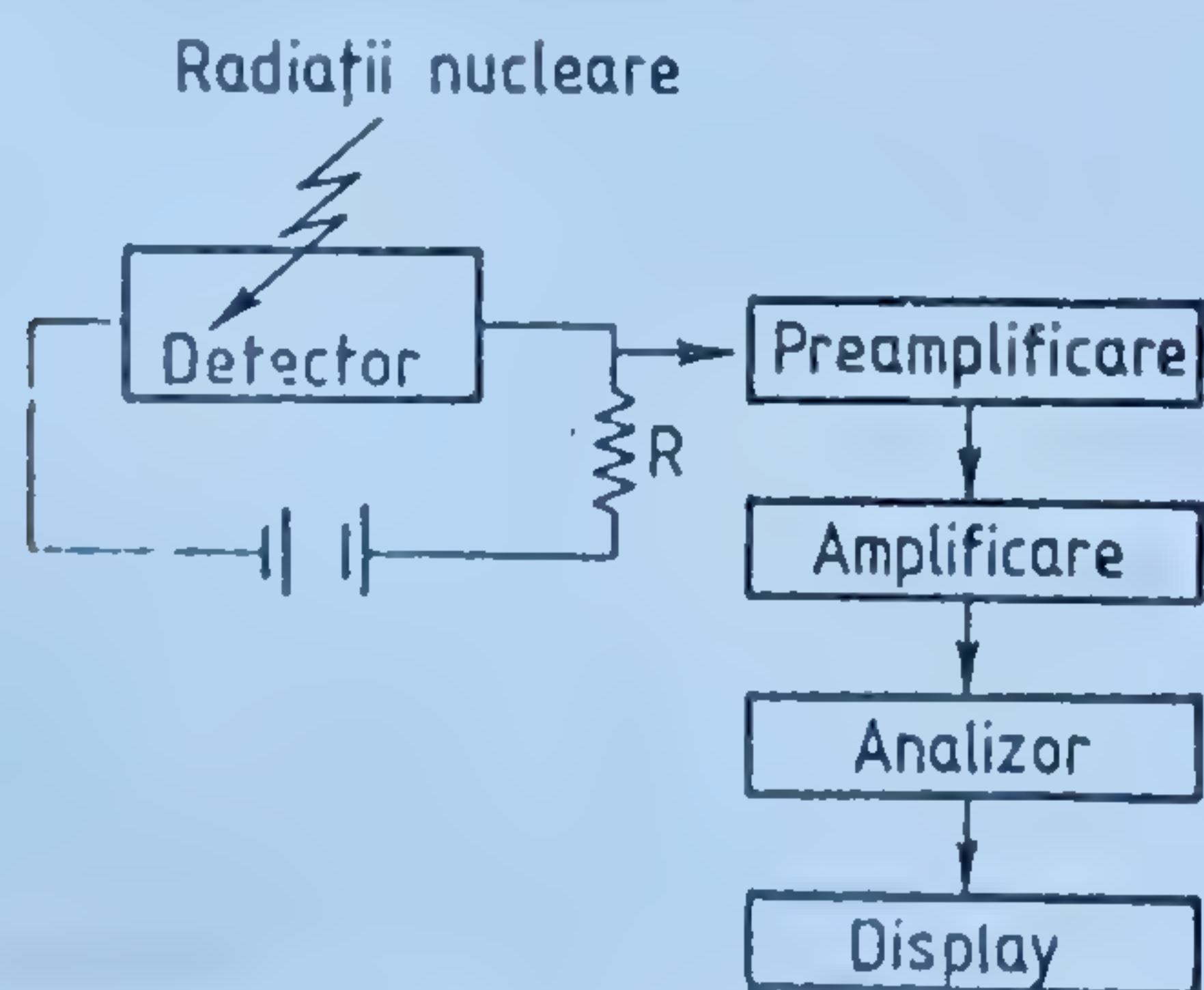


Fig. 7. Schema de legătură și exploatare a unui detector semiconductor.

Radiațiile electromagnetice X și γ și cele corpusculare: α , β , protoni etc., la trecerea lor prin cristalele semiconductor (sau la absorbția lor în primele straturi ale acestuia), produc o mare densitate de sarcini mobile al căror număr este proporțional cu energia depozitată (pierdută) de radiații în procesul de interacțiune al acestora cu atomii substanței din care se compune cristalele semiconductor. Sub acțiunea câmpului electric intens, care există în zona utilă a detectorului, sarcinile mobile (electrice) vor fi dirijate către unul sau altul din cei doi electrozi, funcție de semnul sarcinii. Se creează astfel la bornele rezistenței R impulsuri electrice de amplitudine V, proporțională cu energia depozitată de radiații în partea sensibilă a detectorului. Un bun detector semiconduc-

tor trebuie să îndeplinească unele condiții prin care se cere ca impulsul de tensiune creat de radiațiile ionizante să aibă o amplitudine strict proporțională cu energia radiației incidente, să permită o rezoluție de timp excelentă, să distingă perfect „zgomotul de fond”. Rezultă și condiția suplimentară că, pentru ca un impuls să fie strict proporțional cu energia radiației incidente, este necesar ca radiația respectivă să fie *total absorbită* în volumul util al cristalei semiconductor. Această condiție limitează plaja de energie a radiațiilor nucleare, destinate măsurătorilor dozimetrice cu acest tip de cristal, în care răspunsul detectorului (de grosime dată) să fie liniar. Pentru a lărgi această plajă s-a convenit să se folosească semiconductori cu număr atomic Z mare. O altă condiție ce trebuie îndeplinită pentru a se putea realiza proporționalitatea este ca sarcinile libere produse de o radiație ionizantă să fie colectate în totalitate. Înainte ca aceste sarcini (ioni) să se recombine între ele. Este deci necesar ca timpul de colectare t_c (timpul necesar ca o sarcină să traverseze cristalele de la un electrod la altul) să fie mai mic decît durata de viață a sarcinilor τ , astfel ca să fie satisfăcută condiția exprimată de relația (10):

$$t_c \leq 10\tau \quad (10)$$

Timpul de colectare este un parametru determinant pentru rezoluția de timp proprie a detectorului și este strîns legat de timpul de ridicare (formare) a pulsului. Considerînd că între electrozii colectori este distanța l și notînd E — câmpul electric și μ — mobilitatea sarcinilor, timpul de colectare t_c este:

$$t_c = \frac{l}{\mu E} \quad (11)$$

Operînd asupra acestor parametri s-au realizat detectori în care timpul de formare a impulsurilor este de ordinul 10^{-10} s. Un alt parametru de bază pentru o bună rezoluție este timpul de coborire (de scoatere) a pulsului și care este legat de produsul RC (fig. 6) al elementelor situate la intrarea în preamplificator. Acest produs trebuie ales cu valori pe cît posibil mai mici în scopul creșterii recurenței semnalului.

În prezent, tipurile de detectori cu semiconductori mai importanți, frecvent utilizați în practică sînt: a) detectori cu joncțiune (joncțiune $p-n$, joncțiune difuzată și joncțiune cu barieră de suprafață), b) detectori dopați cu litium și c) detectori cu avalanșă. *Detectorii cu joncțiune $p-n$* se compun din materiale de tip „n” care, fie prin oxidare spontană formează un strat de inversiune de tip „p” de grosime $< 0,1 \mu m$ (joncțiune cu barieră de suprafață), fie prin difuzia unui material

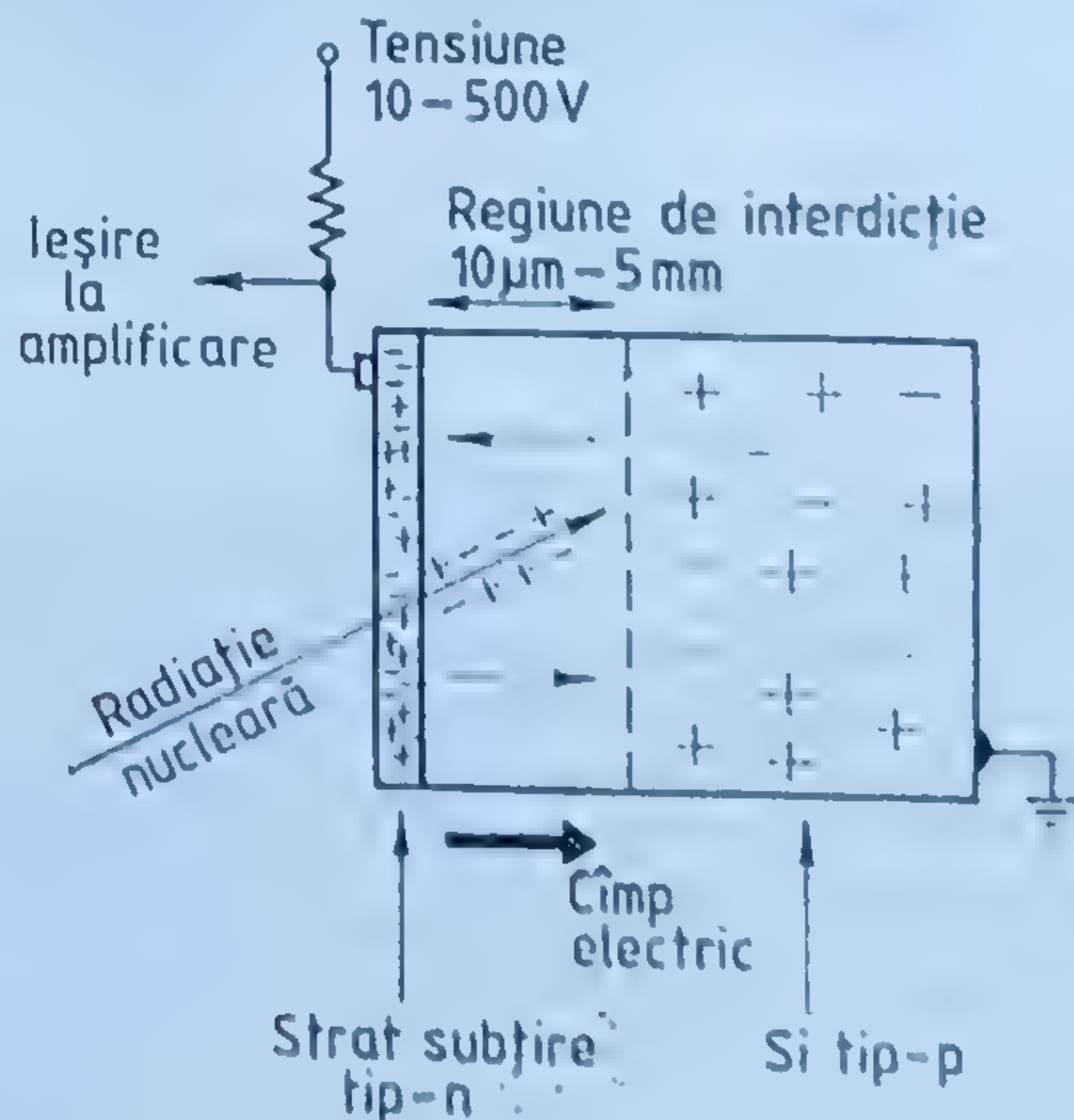


Fig. 8. Schema unui detector semiconductor cu joncțiune $p-n$.

de exemplu fosfor) într-o rețea de siliciu de tip „p” pentru a forma straturi de inversiune. Contactele electrice sunt realizate din materiale aurite, iar cristalele detectorului pot fi prevăzute cu ferestre foarte subțiri, recomandate pentru spectrometria radiațiilor α și β de energie joasă. Schema de legătură a unui astfel de detector este prezentată în fig. 9.

Detectorii de acest tip sunt printre cei mai larg răspândiți în practică, fiind utilizați pentru spectrometria X și γ . Aceștia se pregătesc din germaniu sau siliciu de înaltă puritate de

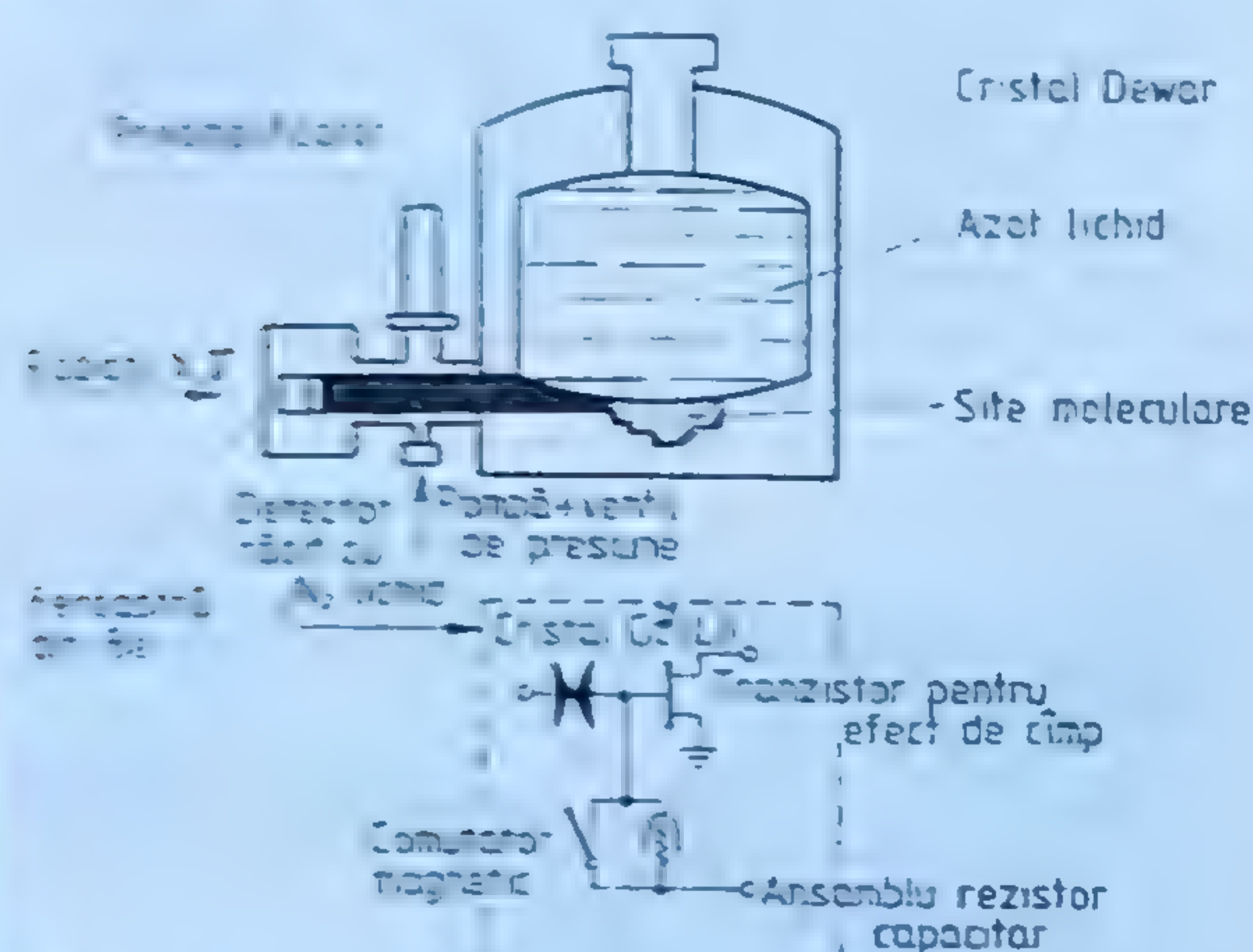


Fig. 9. Schema de principiu a unui detector semiconductor Ge(Li).

tip „p” în care se introduce prin dopare un alt material de compensație de tip „n”, de exemplu litiul, pentru a produce un cristal cu o mare rezistivitate și care în mod esențial devine izolant. Ioni de litiu fiind foarte mobili difuzează rapid în cristalele de germaniu sau siliciu la temperatura camerei, formând un strat „gol” (de interdicție). Din această cauză cristalele (detectorul) trebuie răcit permanent la 77 K cu heliu lichid, pentru a împiedica difuzia nedorită a ionilor de litiu. Detectorii de acest tip (ca și de alte tipuri) sunt prevăzuți cu o fereastră subțire din foaie de beriliu (fig. 9 și fig. 10). Detectorii cu avalanșă sunt detectori semiconductori echivalenți cu contorii β -M și cu cei proporționali. Juncțiunea este astfel

făcută încât cîmpul electric crește considerabil, producînd o mărire a acestuia pînă la de 200 ori. Acest fapt determină ca „zgomotul de fond” al detectorului să devină nesemnificativ și permite folosirea detectorului pentru dozimetria radiațiilor nucleare cu energie joasă și foarte joasă. Detectorii cu avalanșă lucrează în mod curent la energii de ~ 1 keV, cu o rată de măsurare de cca 10^3 pulsuri/s. În fig. 10 sînt prezentate diverse tipuri de detectori semiconductori.

DETECTORI ȘI DOZIMETRE PE BAZĂ DE EFECTE CHIMICE

Există mai multe sisteme dozimetrice, elaborate și folosite în practica dozimetrică, care au la bază efectele chimice produse ca urmare a interacțiunii radiațiilor nucleare cu unele substanțe. În urma ionizării substanțelor respective dizolvate în apă sau alți solvenți, ori în formă solidă, se produc anumite reacții de oxido-reducere care pot fi puse în evidență prin metode fizico-chimice de analiză a soluțiilor respective; cînd nu se cere o precizie prea mare se estimează doza de radiații prin schimbarea culorii substanței iradiate (soluției). În acest scop s-a elaborat dozimetrul Fricke, care constă dintr-o soluție apoasă, diluată de sulfat feros în acid sulfuric 0,1–0,8 N. Ioni de fier (III) produși prin oxidarea fierului (II) de către produși de radioliză ai apei ($\text{OH}^\cdot$, $\text{H}_2\text{O}^\cdot$, $\text{e}_{aq}^\cdot$, H_2O_2 și o serie de alți radicali liberi). Printr-o măsurare a concentrației Fe (III) în sistem prin metoda spectrofotometrică se pot determina cu precizie, în mod curent, doze de radiații în domeniul 10^3 – 10^5 rad. Un sistem similar de dozimetrie chimică îl constituie sulfatul ceric în care, sub acțiunea radiațiilor nucleare, Ce (III) este redus la Ce (II) și a cărei concentrație finală, la fel, poate fi determinată prin metoda spectrofotometrică. Acest dozimetru permite măsurarea dozelor în domeniul 10^5 – 10^7 rad.

Un aparat larg utilizat în practică este dozimetrul cu film fotografic. În prezent există diferite tipuri de fotodozimetru cu pelicule foarte sensibile la radiații. Radiațiile nucleare, ca și radiațiile X în particular, acționează asupra emulsiilor (filmelor) fotografice producînd o înnegrire a acestora (după dezvoltare), care este proporțională cu doza de iradiere. În acest scop s-au elaborat filme dozimetrice cu emulsii de diferite dimensiuni a granulelor substanței active (bromură de argint), precum și cu grosimi diferite a straturilor emulsiilor. De exemplu, pentru radiațiile X (obișnuitele radiografii medicale), substanța activă (AgBr) este depusă în două straturi de cca 12 μm grosime pe o matrice (film) de gelatină în proporție



Fig. 10. Detector semiconductor Ge(Li).

de pînă la 30 % gr. Pentru dozimetria neutronilor un asemenea film nu este eficient, el trebuie să conțină pînă la 80 % substanță activă, iar dimensiunea particulelor de bromură de argint trebuie să fie mai mică de cea 5 ori. De asemenea, pentru radiațiile α și β există plăci sau filme speciale impregnate cu emulsii sensibile la acțiunea acestora. Una din caracteristicile principale a fodozimetrului cu film sau plăci emulsionate este capacitatea de răspuns în funcție de cantitatea (doza) de radiații, care într-un anumit domeniu al dozei trebuie să existe și să se respecte o proporționalitate lineară între valoarea densității filmului și doza de expunere ($\log R$). Opacitatea O a filmului este exprimată de raportul I_0/I , unde I_0 este intensitatea fasciculului de lumină ce cade pe filmul deja expus și dezvoltat, deci înnegrit; I — intensitatea fasciculului după ce a trecut prin filmul înnegrit. Densitatea D a filmului este exprimată prin relația:

$$D = \log O = \log \frac{I_0}{I} \quad (12)$$

Relația dintre densitatea filmului și doza de expunere X , în roentgen, exprimată prin $\log R$ arată o curbă cu linearitatea între $D = 0,5$ (unități fără dimensiune) și $\log X = 5 \cdot 10^3$. Această curbă se numește curba caracteristică a filmului dozimetric și este specifică fiecărui tip de film (emulsie). Atunci cînd se depășește doza corespunzătoare cu porțiunea de linearitate de pe curba caracteristică sînt necesare anumite corecții în calculele dozei, astfel se pot produce erori substanțiale. Filmele dozimetrice pentru persoane sînt încadrate în casele din material plastic de dimensiuni adecvate și se fixează pe îmbrăcămînta de protecție, pe partea cea mai expusă la radiații. Periodic acestea se dezvoltă și cu ajutorul unor standarde se determină dozele de expunere la radiații, după citirea lor într-un aparat specializat pentru acest scop, numit densitometru.

DOZIMETRE DE BUZUNAR PE BAZĂ DE CAPACITATE ELECTRICALĂ

Acest tip de dozimetru, gen stilou, se bazează pe principiul de funcționare al unui electroscop. Dozimetrul constă dintr-o capacitate C (farad) și un electrod din fibră de cuarț (electrod colector). Caseta (dozimetrului stilou) este izolată de electrodul de cuarț și servește ca al doilea electrod. Spațiul din interiorul dozimetrului-stilou este umplut cu cea 2—3 cm³ aer la presiunea atmosferică. La capătul superior acesta are o lentilă microscopică gradată și o fereastră, laterală ori la capătul inferior. Inițial, în dozimetru se aplică o sarcină electrică V (volți) cu care capacitorul C se încarcă. La trecerea radiațiilor prin spațiul umplut cu aer acesta ionizează aerul, iar ionii se vor descărca pe electrodul colector, plasat în mijlocul cilindrului sub formă de fir, de-a lungul acestuia, și vor produce o scădere a sarcinii Q din capacitor (care are cea 3 pF și $V \approx 180$ V, $Q = CV$). Expunerea X se determină prin cantitatea de sarcină colectată în volumul de aer de masă cunoscută:

$$X = \frac{Q}{m} = \frac{C \cdot \Delta V}{\rho \cdot V_{aer}} = \frac{3 \cdot 10^9 CV}{V_{aer}} \quad (13)$$

În care Q se exprimă în C, m — în kg, V — căderea de tensiune, în V, ρ — densitatea aerului, în kg/cm³, V_{aer} — volumul aerului din dozimetrul-stilou, în cm³. Lentila microscopică este gradată de obicei pe întreaga scară, la doza de expunere de 100 mR ($1 \text{ R} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ C/kg}$), iar uneori la doze mai mari de 200 mR; pentru scopuri speciale se pot grada de la 1 la 50 R. Deoarece pot interveni erori pe seama descărcării capacitorului de la sine, s-au introdus unele măsuri de siguranță în funcționarea acestuia, ca de exemplu, blocul magnetic. Cu toate acestea au loc pierderi de sarcină de cea 3% în 48 h, ceea ce trebuie avut în vedere la citirea dozimetrului.

DOZIMETRU PE BAZĂ DE LUMINESCENȚĂ

Sub acțiunea radiațiilor nucleare unele substanțe solide își modifică anumite proprietăți fizice. Aceste modificări sînt însoțite de o immagazinare de energie, care, atunci cînd este eliberată, se produce o emisie de fotoni cunoscută sub numele de *luminescență*. Mecanismul producerii luminescenței (termoluminescenței, radioluminescenței, fluorescenței) constă în principiu în următoarele: cînd un cristal al unei substanțe fosforescente este expus la radiații nucleare (ionizante) electronii din banda de valență, datorită energiei primite de la impactul cu radiațiile, pot trece în banda de conducție lăsînd „găuri” (locuri vacante) în banda de unde au plecat. Electronii sau găurile (pozitive) se pot deplasa în rețeaua cristalină pînă ce aceștia sînt capturați de imperfecțiunea rețelei sau, în cele mai frecvente cazuri, revin în banda de valență. Ca să fie aduși în banda de conducție este necesară o energie suplimentară, ceea ce se produce prin încălzirea la o anumită temperatură. Prin revenirea electronilor la starea lor fundamentală are loc o emisie de fotoni cu lungimea de undă în spectrul vizibil (lumină) și a cărei densitate se poate măsura; acest fenomen stă la baza dozimetriei de luminescență. Astfel de substanțe care devin fluorescente sînt unele cristale organice solide, ca: antracenu, naftalina, unele materiale plastice etc., o serie de cristale anorganice, ca: fluorura de calciu activată cu mangan, fluorura de litiu, sulfatul de calciu activat cu mangan, fluorura de magneziu activată cu mangan etc. După iradierea cu radiații nucleare și încălzirea la o anumită temperatură acestea devin *termoluminescente* (lumină albastră-verzule). Alte substanțe devin *radioluminescente*. Este cazul unor sticle fosfatice ce conțin fosfat de litiu sau de potasiu, activate cu argint, și care sînt iradiate cu radiații nucleare prin care se induc centri stabili de culoare activi (sau incolori, dar activi). Centrii de culoare formați în sticlele fosfatice iradiate servesc ca mijloc de măsurare a densității optice, deoarece acestea prin iradiere își modifică culoarea și devin mai opace și absorb lumina. Alt tip de sticle iradiate absorb lumina, dar devin fluorescente, de culoare orange, atunci cînd sînt iluminate cu raze ultraviolete. Intensitatea fluorescenței indică valoarea dozei de radiații. Acestea se determină cu ajutorul *fluorimetrului*, aparat calibrat pentru acest scop. Fluorimetrul permite măsurarea dozelor în domeniul sub 50 mR și prezintă interes pentru dozimetria personală. De asemenea, neutronii termici pot fi detectați. Doza primită de personalul operator, în cazul iradierii cu neutroni, se poate măsura cu dozimetre radiofluorescente pe bază de sticlă fosfatică dozată cu ⁷Li și ¹⁰B (sticlă Yokota). Pentru fluxuri de radiații gamma sau de neutroni de anumită energie, ce depășesc pragul de maximă sensibilitate a dozimetrului fluorescent, se folosesc filtre din argint, staniu, aluminiu, aur sau cadmiu, în funcție de energia radiațiilor, evitînd sau reducînd astfel dependența dozimetrului de energia fluxului incident. Astfel de cristale dozimetrice trebuie să fie ferite de lumină pentru a nu le slăbi capacitatea de luminescență, deși o asemenea scădere are totuși loc în proporție de ~5% în 6 luni. Lumina solară poate provoca o slăbire a intensității luminescenței pînă la 50%. Dozimetrele pe bază de luminescență (fluorimetrele) conțin bastonașe din astfel de sticle fosfatice, de dimensiuni $\Phi = 1$ mm și $L = 6$ mm sau blocuri dreptunghiulare cu dimensiunile $8 \times 8 \times 4,7$ mm. Recent au fost perfecționate astfel de sticle dopate, folosite în calitate de dozimetre și pentru utilizarea lor în dozimetria neutronilor rapizi. Tot în același scop se aplică metoda conductivității cu contori pe bază de cristale de siliciu cu joncțiune p-n, care, la iradierea cu neutroni rapizi, își schimbă rezistivitatea datorită dislocării atomilor de siliciu în rețeaua cristalină. Printr-o corelare a variației rezistivității în funcție de intensitatea fluxului de neutroni se determină doza neutronică.

PROCEDEE DOZIMETRICE DE DETERMINARE A DOZELOR DE IRADIERE

Pentru calculul dozelor de iradiere v. *Debitul dozei*. În fig. 11 sînt prezentate o serie de instrumente și detectori de radiații comercializate.



a



b



c



d



e

Fig. 11. Diferite tipuri de detectori de radiații nucleare.

Radiațiile β .

La calculul dozei pot apărea trei cazuri ce trebuie luate în considerare: a) doza de la un fascicul de radiații β larg și paralel; b) doza de la o sursă subțire (peliculară) situată pe suprafața pielii corpului uman; c) doza de la o sursă groasă pe suprafața pielii.

Cazul a): doza absorbită la o adâncime z în țesutul biologic se calculează cu ajutorul formulei:

$$D_a(\beta) = D_0 e^{-\mu z / \rho} \quad (14)$$

în care D_0 este doza de suprafață; μ/ρ — coeficientul masic de absorbție pentru radiațiile β în țesut:

$$\frac{\mu}{\rho} = 18.6 (E_0 - 0.006)^{-1.27} \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad (15)$$

iar E_0 — energia maximă a radiației β , în MeV.

Considerînd că în practică doza se măsoară cu un detector de grosime l sub un filtru absorbant de grosime d , atunci, prin integrarea relației (14) se obține:

$$D_a(\beta) = \frac{D_0}{\nu l} \{e^{-\nu d} - e^{-\nu(l+d)}\} \quad (16)$$

în care $\nu = \mu/\rho$. Cînd $l \ll 1/\nu$, atunci dozele $D_a(\beta)$ și $D'_a(\beta)$ sînt aproximativ egale.

Cazul b): cînd sursa este punctiformă, doza dată de radiațiile β este descrisă de funcția Loevinger:

$$J(x) = \frac{k}{(\nu x)^2} \left\{ c \left[1 - \frac{\nu x}{c} e^{1-(\nu x/c)} \right] + \nu x e^{1-\nu x} \right\} \quad (17)$$

în care: $k = \rho^2 \nu^3 E_{\beta}^2 / 4\pi$; $c = [3c^2 - (c^2 - 1)e]^{-1}$; $c = 2.26 \cdot 10^{-3} E_0$; ν , k și c fiind constante pentru radiația respectivă. Debitul dozei pentru o sursă plană la distanța s de un țesut sensibil la radiații se obține prin integrarea funcției $J(x)$ pe întreaga suprafață iradiată al cărei element de suprafață este $dA = 2\pi x dx = 2\pi y dy$.

Dat fiind că $y^2 = s^2 + x^2$:

$$D_a(\beta) = \frac{2\pi\sigma}{\rho^2} \int_0^\infty x J(x) dx = \frac{1}{2} \sigma \nu E_{\beta}^2 \left\{ c \left[\left(1 + \ln \frac{c}{\nu s} \right) - e^{1-\nu s/c} \right] + e^{1-\nu s} \right\} \quad (18)$$

În care σ este activitatea de suprafață, în $\mu\text{Ci}/\text{cm}^2$; E_β — energia beta, în MeV; v , în $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Pentru convertirea în rad, valorile obținute conform ecuației (18) se înmulțesc cu factorul 1,065. Calculul dozei măsurate cu un detector cu grosimea t și cea a filtrului d , se face conform ecuației:

$$D_m = \frac{1}{2} \sigma E_\beta \alpha \left\{ c \left[\left(2s - s \ln \frac{vs}{c} + \frac{c}{v} e^{1-us} \right) \right]_d^f - \left[\frac{1}{v} e^{1-us} \right]_d^f \right\} \quad (18')$$

În care $f = d + t$ pentru $d + t < c/v$ și $f = c/v$ când $d < c/v < d + t$ și $f = d$ când $d > c/v$. De obicei se întocmește un program pe calculator pentru $D_a(\beta)$ și D_m funcție de variabilele s , t și d pentru valori particulare ale energiei β . Cazul c): debitul dozei la adâncimea s se obține prin integrarea ecuației (18) de la valorile s la $s + h$ sau $h \rightarrow \infty$

$$D_t(\beta) = \int_s^{s+h} \frac{\tau}{\sigma} D_a(x) dx \text{ când } h \rightarrow \infty$$

$$D_t(\beta) = \frac{D_\beta}{2} \alpha \left\{ c^2 \left[3 - e^{1-(us/c)} - \frac{vs}{c} \left(2 + \ln \frac{c}{vs} \right) \right] + e^{1-us} \right\} \quad (19)$$

În care $|c| = 0$ pentru $s > c/v$. Debitul dozei în interiorul sursei cu o activitate $\sigma \mu\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1}$ este $D_\beta = E_\beta \tau$. Convertirea unităților energiei și activității în unități de doză absorbită, adică MeV și $\mu\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1}$ în rad, se face prin multiplicarea cu factorul 2,13 obținut astfel:

$$\frac{1,6 \cdot 10^{-6} (\text{erg} \times \text{MeV}^{-1}) \cdot 3,7 \cdot 10^4 (\text{dezint./min}) \cdot \mu\text{Ci}^{-1} \times 3600 \text{ s h}^{-1}}{100 (\text{erg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{rad}^{-1})}$$

În cazul măsurării dozei cu un detector de grosime t și cu stratul de absorbție în adâncime d , debitul dozei se calculează prin intermediul formulei (19) integrate în condițiile: $f = d + t$ când $d + t < c/v$ și $f = c/v$ pentru $d < c/v < d + t$ și $f = d$ pentru $d > c/v$, de exemplu $[D]_d^f = 0$.

Radiațiile α

Cazul unei surse plane și punctiforme pe suprafețele pielii. Debitul dozei de la o sursă plană la adâncimea s ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$) se calculează în mod similar cu cel în cazul radiațiilor β :

$$D_a(\alpha) = \frac{2\pi}{\rho^2} \int_s^R J(x) dx = \frac{1}{2} \sigma \frac{E_\alpha}{R} \left[a \ln \frac{R}{S} + \frac{3b}{2} \left(1 - \frac{S^2}{R^2} \right) \right] = \frac{1}{2} \sigma \frac{E}{R} [E] \quad (20)$$

În care R este parcursul liber al particulelor α în țesut; $[E]$ — o funcție de R/S , care se determină din grafice. Doza de la o sursă α groasă la adâncimea h se determină cu ajutorul formulei (21):

$$D_a(\alpha) = \frac{1}{2} \cdot 2,13 \sigma \frac{R}{R} 4[F] \quad (21)$$

În care $\sigma = \frac{\tau R}{4}$ când $h \geq R$; iar $4[F]$ este o funcție de

$$R/S; \text{ când } h < R \text{ atunci } \sigma = \frac{\tau R}{4} \left[\frac{2h}{R} - \frac{h^2}{R^2} \right].$$

Radiațiile X și γ

Cazul unei surse γ punctiforme și izotrope. Debitul dozei se calculează conform formulei generale (22):

$$D_a(\gamma) = 1,7 \cdot 10^5 \frac{n_\gamma E_\gamma \Lambda}{r^2} \cdot \frac{\mu_{en}}{\rho} e^{-\sum_{i=1}^j (\mu_{en}/\rho) x_i} \quad (22)$$

În care n_γ este numărul de cuante γ la un act de dezintegrare; E_γ — energia cuantelor γ ; Λ — activitatea sursei γ , în Ci (1 Curie = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bequerel); r — distanța de la sursa γ la punctul măsurătorii; μ_{en}/ρ — coeficientul masic de atenuare a radiațiilor γ ; x_i — grosimea stratului în care se atenuază (absorb) radiațiile γ (v. Absorbția radiațiilor nucleare).

Dozimetria neutronilor

Neutronii interacționează cu țesutul biologic, considerat că are o compoziție medie dată de formula generală $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_{19})_n$, prin următoarele reacții dintre cele mai probabile:

a) captura neutronilor de către nucleele de hidrogen ale apei din țesutul biologic cu formare de deuteriu și tritiu:

$^1_0\text{H}(n, \gamma)^2_1\text{H} \rightarrow ^2_1\text{H}(n, \gamma)^3_1\text{H}$. Se emit și radiații γ care pot ioniza secundar mediul respectiv prin smulgerea de electroni din atomii colizionați de fotonii γ ;

b) captura neutronilor de către atomii de fosfor din compoziția acizilor ribonucleici care devin radioactivi:

$$^{31}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}; E_\beta = 1,71 \text{ MeV};$$

c) captura neutronilor de către atomii de azot și formarea de carbon-14 radioactiv: $^{14}\text{N}(n, \gamma)^{14}\text{C}$.

Doza absorbită dată de un flux de neutroni rapizi de valoare cunoscută având energia E_n , care este incident pe o suprafață de 1 cm^2 de țesut biologic, se poate calcula aproximativ folosind relația (23):

$$D_{f,b} = E_n \sum N_i f_i \sigma_{fs}(E_n), \frac{\text{MeV/g}}{n/\text{cm}^2} \quad (23)$$

În care N_i este numărul de atomi ai componentului i dintr-un gram de țesut biologic; $\sigma_{fs}(E_n)$ — secțiunea eficace de difuzie elastică a neutronilor, iar f_i — energia medie transmisă de neutroni în primul act al interacțiunii lor cu atomii din țesutul biologic. În cazul unei difuzii izotrope a neutronilor, în sistemul centrului de masă, f_i se calculează:

$$f_i = \frac{2mM}{(m+M)^2} \quad (24)$$

În care m este masa neutronului, iar M — masa atomului de reful, rezultat în urma actului de ciocnire. Pentru transformarea MeV în rad se folosește relația:

$$1 \frac{\text{MeV/g}}{n/\text{cm}^2} = 1,60 \cdot 10^{-8} \frac{\text{rad}}{n/\text{cm}^2}$$

O altă variantă de calcul al dozei neutronice este următoarea. În funcție de grupele energetice ale neutronilor dintr-un flux Φ se pot alege limitele de energie inferioară și superioară E_{inf} și E_{sup} și, cunoscând valoarea fluxului de neutroni atenuat printr-un ecran de grosime r , se calculează debitul dozei pentru grupa respectivă i :

$$D_i(r) = \int_{E_{inf}}^{E_{sup}} \Phi(r, E) \tau_i(E) dE \quad (25)$$

Debitul total al dozei de neutroni este dat de suma $D_t(r)$

$$D_t(r) = \sum_{i=1}^4 D_i(r) \quad (20)$$

În aceste relații fluxul $\Phi(r)$ atenuat se calculează conform relației (27) după legea exponențială:

$$\Phi(r) = C_0 e^{-r/L} \quad (27)$$

În care L este parcursul de încetinire (relaxare) a neutronilor, fiind funcție de energie, grosimea ecranului de protecție, natura materialului ecranului, de geometrie etc., care, pentru un strat de apă cu grosimea de 100 g/cm² și energii ale neutronilor $E > 2$ MeV, $L = 10,6$ (v. *Radiochimia aplicată*). În prezent dozimetria neutronilor rapizi se realizează și prin folosirea detectorilor semiconductori pe bază de siliciu în care neutronii rapizi creează defecte și sarcini mobile, ce au o viață medie suficientă pentru a fi colectate sub formă de curenți continui, curenți inversați sau de curenți de scurt circuit al unei joncțiuni. În toate aceste cazuri intensitatea curenților variază linear cu fluxul integrat al neutronilor rapizi, care au iradiat joncțiunea. Acest tip de dozimetru neutronic permite măsurători de fluxuri de neutroni cu o energie de ~ 1 MeV și de 10^{10} – 10^{13} neutroni/cm². De fapt, dozimetrul este ca o diodă clasică produsă prin tehnica difuziei în siliciu sau germaniu. Dozimetrul semiconductor este insensibil la neutronii termici și, ca atare, prezintă o selectivitate înaltă. După mai multe utilizări, dozimetrul neutronic își slăbește capacitatea de detecție a neutronilor rapizi, fapt pentru care detectorul semiconductor trebuie să fie supus „regenerării”. Operația constă în încălzirea la o temperatură stabilită prin tehnologia de fabricație, după care detectorul poate fi folosit pentru un nou ciclu de măsurători dozimetrice.

Metoda spectrometriei gamma este în prezent singurul mijloc de analiză rapid, precis și complet de determinare a compoziției radionuclidice a unor amestecuri radioactive ce conțin emițători gamma. Deși această metodă se bucură în prezent de o largă aplicare, ea este încontinuu perfecționată, pe de o parte, în scopul eliminării unor erori, ce se introduc de aparatură în determinările curenți, datorită neliniarității, deplasării canalelor, interferenței unor fotopieuri etc. și, pe de altă parte, datorită creșterii gradului de sensibilitate (detecție de ultramicrocantități de radionuclizi) și de rezoluție. În cadrul acestei metode există diferite procedee de analiză pentru determinarea compoziției spectrelor gamma. Dintre acestea mai importante sînt:

A. Eliminarea succesivă din spectru a radionuclizilor ce posedă energii înalte ale fotopieurilor, pînă ce întreaga structură a spectrului a fost rezolvată. Această substrație succesivă se poate efectua fie cu ajutorul unui calculator analog, fie cu un calculator numeric. În aceste cazuri de golire a spectrului gamma se luau în considerare numai impulsurile din regiunea fotopieului respectiv, cu condiția ca acesta să nu interfere cu alte fotopieuri; astfel pot fi introduse erori apreciabile, mai ales în cazul estimării fotopieurilor mici învecinate cu altele mai mari. Deoarece erorile se însumează, procedura eliminării succesive poate să ducă la erori ce depășesc valoarea estimativă a însuși fotopieului respectiv.

B. Un alt procedeu folosit în interpretarea spectrelor gamma înscrie simultan ecuații pentru n concentrații radionuclidice, funcție de numărul de impulsuri obținute în fotopieurile respective. Acest procedeu permite o evaluare mai bună decât procedeu A, atunci cînd fotopieul respectiv interfere cu altul.

C. Procedul celor mai mici pătrate devine tot mai răspîndit în practica curentă de determinare a concentrațiilor radionuclizilor în amestecuri radioactive, în cadrul spectrometriei gamma. Acest procedeu permite o estimare a unui număr destul de mare de concentrații pentru diferite situații, fiind eficient și precis fără vreo alterare a conceptului de estimare.

D. Procedul regresiei succesive și multiple este o combinație a procedurilor A și C. Acest procedeu are avantajul față de celelalte că este general și poate fi aplicat la amestecuri radioactive ce conțin pînă la 60 radionuclizi, dacă se dispune de spectrele standard ale radionuclizilor respectivi.

În scopul unei interpretări mai aprofundate a spectrelor gamma se vor prezenta factorii principali care influențează precizia determinării concentrației unui oarecare radionuclid.

Factorul de corecție datorită autoabsorbției

În general, pentru probele destinate măsurătorilor de activități gamma a căror grosime este neglijabilă, factorul de corecție la autoabsorbție este la fel neglijabil. Aceasta devine evident atunci cînd grosimea stratului de substanță radioactivă depășește limita admisă, mai ales în cazul unor elemente cu masă atomică mare ce au un coeficient masic mare de absorbție sau cu energia gamma foarte mică. În aceste cazuri se calculează coeficientul de absorbție gamma, care la rîndul său se utilizează în calculul activității, conform relației:

$$\Lambda_{1\gamma} = \mu_{\gamma} \Lambda_{\gamma} \quad (28)$$

unde coeficientul de absorbție μ_{γ} se calculează conform relației:

$$\mu_{\gamma} = \exp \left[- \sum_{i=1}^{i=n} v_{\gamma i} \frac{m_i}{\rho} d \right] \neq 1 - \sum_{i=1}^{i=n} v_{\gamma i} \frac{m_i}{\rho} d \quad (29)$$

În care Λ reprezintă activitatea radiațiilor γ de energie w_{γ} , exprimată prin numărul de fotoni pe secundă, care se calculează după formula

$$\Lambda_{\gamma} = f(1-g)\Lambda_{0\gamma} \quad (30)$$

unde

f este probabilitatea absolută de dezintegrare a radionuclidului, respectiv prin emisie de fotoni gamma de energie w_{γ} ;

$\Lambda_{0\gamma}$ — activitatea totală a radionuclidului respectiv ce emite radiații gamma de energie w_{γ} ;

$g = \frac{x}{100}$ unde $x = \frac{100k}{1+k}$, k fiind coeficientul de conversie

În ceea ce privește calculul coeficientului μ_{γ} :

v_{γ} reprezintă coeficientul de absorbție liniar pentru radionuclidul i de energie w_{γ} , în cm²/g;

m_i — masa radionuclidului i în ținta respectivă, g;

v — volumul țintei, g;

d — grosimea mijlocie a țintei prin care trebuie să traverseze radiațiile gamma pînă ce vor ajunge în contor, cm. Pentru o țintă sub formă de folie $d = 0,50 \times$ grosimea foliei, iar pentru o țintă sub formă de cilindru $d = 0,85 \times$ raza.

Pentru o corecție cât mai reală a factorului de autoabsorbție este necesar să se cunoască compoziția chimică și radionuclidică a țintei respective.

Absorbția radiațiilor gamma în cristalele scintilator (detector)

În general, absorbția radiațiilor gamma în detectorii cu scintilați, se conduce după legea interacției radiațiilor gamma cu materia. În funcție de energia fotonilor depusă într-un cristal scintilator de iodură de sodiu (dopat cu talu) acestia

provoacă fluorescență (scintilații) proporțional cu energia lor. Astfel, un foton interacționând cu cristalul scintilator poate fi absorbit după următoarea schemă:

a) efect fotoelectric;

b) efect Compton;

c) efect cu formare de perechi $\beta^+ \beta^-$.

În afara acestor procese principale, menționate anterior, pot avea loc și procese secundare care produc erori mai ales în efectuarea determinărilor cantitative și au un efect aditiv asupra spectrului gamma:

d) retrodifuzia radiației gamma de către materialele ce formează învelișul detectorului sau cele ale interiorului camerei (castelului) de plumb ce protejează detectorul;

e) formarea de radiații X de frinare (Bremsstrahlung), în cazul absorbției radiațiilor beta.

Efectul fotoelectric are loc atunci când fotonii de energie w_γ sînt complet absorbiți de prima dată de către atomii ce constituie materialul respectiv, care, în urma excitației produse, emit fotoelectroni (electroni Auger), ce pot poseda aceeași energie ca cea a fotonilor absorbiți (sau mai mică), în funcție de energia de legătură a electronului, adică:

$$w_\gamma = h\nu - K_{ab}$$

unde K_{ab} este energia de legătură a electronului pe nivelul K. Rezultă deci, că pentru a se produce efectul fotoelectric, fotonii trebuie să aibă energie cinetică mai mare decât energia de legătură a electronului de pe nivelul K sau L.

Efectul Compton se produce atunci când un foton de energie $w_\gamma = h\nu$ ciocnește individual un electron, în urma căreia traiectoria fotonului este deviată sub un unghi φ , iar electronul primind o parte din energia fotonului, devine un electron de recul cu o traiectorie ce are un unghi θ . În acest caz energia fotonului deviat se calculează după formula:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{mc^2}(1 - \cos \varphi)} \quad (31)$$

sau înlocuind energia de repaus a electronului, $mc^2 = 0,511$ MeV și $h\nu = w_\gamma$ și considerind că se obține un spectru continuu ce are un unghi de difuzie $\varphi = 0$, relația (31) devine:

$$w_c = w_\gamma - \frac{w_\gamma}{1 + \frac{2w_\gamma}{0,511}} \quad (32)$$

Pentru calculul secțiunii eficace a efectului Compton se folosește formula diferențială sau integrată Klein-Nishina (fotoni difuzați sub unghiul φ în unitatea de unghi solid Ω):

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} \frac{1 + \cos^2 \varphi}{[1 + \alpha_0(1 - \cos \varphi)]^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha_0(1 - \cos \varphi)^2}{(1 + \cos^2 \varphi)[1 + \alpha_0(1 - \cos \varphi)]} \right\}$$

sau după integrare, dînd lui φ toate valorile, se obține σ_{CT} totală:

$$\sigma_{CT} = 2\pi r_e^2 \left\{ \frac{1 + \alpha_0}{\alpha_0^2} \left[\frac{2(1 + \alpha_0)}{1 + 2\alpha_0} - \frac{\ln(1 + \alpha_0)}{\alpha_0} \right] + \frac{\ln(1 + 2\alpha_0)}{2\alpha_0} - \frac{1 + 3\alpha_0}{(1 + 2\alpha_0)^2} \right\} \text{ cm}^2/\text{electron} \quad (33)$$

unde

$$\alpha_0 = \frac{h\nu}{mc^2}; \quad r = \text{raza clasică a electronului} = \frac{e^2}{mc^2} = 2,818 \cdot 10^{-13} \text{ cm.}$$

Formarea de perechi $\beta^+ \beta^-$ are loc în cazul cînd $w_\gamma > 1,02$ MeV; pozitronii (β^+) rezultați se anihilează cu electroni, dînd naștere la doi fotoni de energie $w_\gamma = 0,511$ MeV. Dacă eventual ambii fotoni scapă din cristalul scintilator (sau numai unul din aceștia), atunci se creează impulsuri ale căror energii corespund diferențelor:

$$w_p = w_\gamma - 1,02 \text{ MeV cînd scapă doi fotoni;}$$

$$w'_p = w_\gamma - 0,511 \text{ MeV cînd scapă 1 foton;}$$

$$w'' = w_\gamma - \text{cînd ambii fotoni sînt absorbiți în cristal.}$$

O parte din fotonii incidentali (radiația gamma destinată măsurătorii) pot fi „absorbiți” de materialele ce înconjoară cristalul detector sau cel din vecinătatea lui, dînd naștere la o retrodifuzie a acestora, precum și de radiații X. Energia fotonilor retrodifuzați, în medie se situează între energiile lor inițiale și cele rezultate în efectul Compton ($W_\gamma + W_p - W_c$), iar cea a radiației X este funcție de natura materialului care a absorbit fotonii, de exemplu pentru Pb: $W_x = 72$ MeV. Electronii rezultați din formarea de perechi care nu se anihilează cu pozitronii, precum și cei emiși de radionuclidul (destinat măsurătorii) împreună cu radiația gamma sînt frinați de cîmpurile nucleelor materialelor ce înconjoară cristalul sau din care este construit castelul detectorului (ori alte materiale din jurul detectorului) și, ca urmare, are loc o emisie de radiații X de frinare (Bremsstrahlung sau Braking radiation) care au un spectru de energii ce se întinde de la 0 la energia maximă β^- . În același mod, pozitronii rezultați din formarea de perechi se anihilează formînd 2 fotoni de 0,511 MeV ce difuzează sub un unghi de 180° . Posibilitatea de emisie a radiației X de frinare crește cu Z^2 a elementului absorbant. Pentru a înlătura efectele sus-amintite, ce pot introduce erori considerabile în determinarea calitativă sau cantitativă a unui radionuclid prin metoda spectrometriei gamma, este necesar să se ia următoarele măsuri:

a) să se asigure o geometrie de măsurători 4π , cu un castel de plumb căptușit pe partea interioară cu plăci de cadmiu metalic peste care se așază plăci subțiri de cupru metalic, foarte pur. Astfel se atenuează mult efectul de retrodifuzie;

b) să se efectueze montaje în anticoincidență a 2 detectori, unul fiind cristalul scintilator de NaI (TI) și altul un scintilator plastic ce absoarbe numai fotonii Compton și prin reglarea eficacității acestuia se poate compensa fondul creat de efectul Compton în detectorul de bază (cristalul NaI (TI));

c) pentru înlăturarea efectului parazitar datorită pozitronilor, în cazul că se intenționează să se măsoare numai fotonii de 0,511 MeV, se recurge la montajul în coincidență, astfel că foticul apare separat.

Eficiența unui detector cu scintilații în cazul unui fascicul incident de radiații gamma, normal pe suprafața lui, absorbit de scintilator este dată de relația:

$$\epsilon = 1 - e^{-\mu l} \quad (34)$$

unde μ este coeficientul de absorbție a radiației respective în scintilator, iar l — grosimea lui.

Coeficientul de absorbție se calculează cu relația

$$\mu = \tau + \sigma + \kappa \quad (35)$$

în care τ, σ și κ reprezintă coeficienții liniari de absorbție în cazul celor 3 efecte principale: fotoelectric, Compton și formare de pe-

rechi

$$\tau = \left(\frac{\tau_0 A_0}{\rho_0 Z_0^{4.1}} \right) \frac{\rho Z^{4.1}}{A}; \quad \sigma = \left(\frac{\sigma_0 A_0}{\sigma_0 Z_0} \right) \frac{\rho Z}{A};$$

$$x = \left(\frac{x_0 A_0}{\rho_0 Z_0^3} \right) \frac{\rho Z^3}{A}$$

unde ρ_0 , Z_0 și A_0 reprezintă respectiv, densitatea, numărul atomic și masa atomică a elementelor din care sînt constituite materialele ce intră în construcția învelișului detectorului, castelului de plumb, și ale căror valori sînt cunoscute, iar ρ , Z și A pentru alte materiale, care nu sînt cunoscute. Aceste valori sînt aditive, funcție de componența materialelor absorbante, de exemplu valoarea lui ρ pentru un cristal de NaI (Tl) este 3,67 g/cm³, $Z_{ef} = 50$ (numărul atomic efectiv) care se calculează folosind relația:

$$Z_{ef} = \sqrt{\frac{p_1 Z_1^4 + p_2 Z_2^4 + \dots}{p_1 Z_1 + p_2 Z_2 + \dots}}$$

în care p_1 , p_2 ... sînt masele relative ale elementelor ce constituie materialele respective.

Determinarea numărului de impulsuri ale foticului

Înainte de a trece la determinarea numărului de impulsuri ale unui fotic caracteristic unui radionuclid, oarecare, se determină fondul, care se datorează:

- radiațiilor cosmice;
- radiațiilor elementelor radioactive naturale din mediul ambiant (materialele de construcție a castelului de plumb (⁴⁰K, ²⁰⁸Tl etc.);
- emisiilor termionice spontane în fotomultiplicatori, mai ales la energii gamma mici.

După ce s-a determinat fondul, se efectuează măsurătorile spectrometrice propriu-zise. În acest scop, preliminar, se determină calitativ forma spectrului, fie cu ajutorul unui catalog cu spectre standard, fie că se ridică calitativ spectrul radionuclidului respectiv sau al amestecului de radionuclizi. Astfel, se determină dacă este un spectru simplu sau un spectru complex (cu o singură energie sau mai multe) și, de asemenea, se determină dacă există interferențe ale spectrului (pleurilor radionuclidului, destinat măsurătorii) cu alți radionuclizi.

În ceea ce privește interferențele, acestea pot fi clasificate în două categorii:

- 1) Interferență primară;
- 2) Interferență secundară.

Interferența se consideră primară atunci când radionuclidul interferenței se dezintegrează fiecare în alt radionuclid, dar ale căror energii w_γ sînt foarte apropiate sau chiar identice. Interferența se consideră secundară atunci când dezintegrarea a doi radionuclizi interferenței conduce la formarea neo-

lulași radionuclid filcă, deci o singură energie w_γ și un singur pic. Pentru atenuarea sau chiar eliminarea efectelor negative produse de interferențe se poate acționa în felul următor:

- se efectuează irradieri scurte pentru a favoriza numai formarea radionuclidului de viață scurtă și a defavoriza pe cel cu viață lungă (dacă raportul perioadelor de înjumătățire este cel puțin 1:4) sau se procedează invers, se iradiază o durată mai mare, după care proba se lasă pentru „răcire” un timp; de data aceasta raportul activităților este mult în favoarea radionuclidului cu timp de înjumătățire mare;
- se efectuează măsurători spectrometrice în coincidență gamma—gamma;
- se determină cantitativ interferența cu ajutorul altui fotic al acelulași radionuclid;
- se folosește pentru analize prin activare o altă reacție nucleară, care să înlăture interferența, sau se utilizează neutroni de altă energie pentru a elimina posibilitatea reacțiilor secundare de tip (n, α) (n, p) $(n, 2n)$ etc., care produc radionuclizi ce interferează.

În cazul că nici una din măsurile luate nu elimină interferența, atunci se recurge la separările radiochimice.

A. Determinarea numărului de impulsuri, în cazul spectrelor simple, adică care au un singur fotic cu energia w_γ , se efectuează cu ajutorul relației:

$$N_\gamma = \epsilon_0 P_\gamma \frac{\Lambda}{\lambda} [1 - e^{-\lambda t_c}] \quad (36)$$

unde

ϵ_0 reprezintă eficiența de numărare (înregistrare) pentru fotonii de energie, w_γ , într-o geometrie fixată (același unghi solid); P — fracția din spectru care îi corespunde energia w_γ și este raportul dintre numărul de impulsuri de sub foticul w_γ și numărul de impulsuri total al întregului spectru w_γ ; λ — constanta de dezintegrare radioactivă a radionuclidului ce emite fotonii de energie w_γ ; t_c — timpul de numărare, în s; Λ — activitatea gamma exprimată în dez./s a radionuclidului de energie w_γ , calculată după una din formulele (28) și (30) ori altelor (reacții cu particule încărcate și fotoni).

B. Pentru spectrele complexe în care există mai multe w_γ , careia îi corespunde este un spectru de la 0 la w_γ , calculul numărului total de impulsuri se efectuează, conform relației

$$N_\gamma^j = \sum_{i=1}^{i=n} N_\gamma^i \quad (37)$$

din care s-a substras numărul de impulsuri datorat fondului cosmic. În această relație N_γ^j este numărul de impulsuri înregistrate pe canalul j date de fotonii de energie w_γ .

C. Timpul mort este acel timp în care sistemul de înregistrare (contorul G—M sau detectorul cu scintilații), împreună cu celelalte subansambluri rămân insensibile la necesitatea înregistrării imediate a unui alt foton. În acest timp dacă unul sau mai mulți fotoni interferează contorul G—M sau detectorul cu scintilații, aceștia nu sînt înregistrați și astfel are loc o eroare în determinările absolute. Pentru diminuarea acestei erori trebuie să se facă corecțiile respective pentru timpul mort, pentru numărul de impulsuri înregistrate. Astfel, se deosebesc mai multe aspecte:

— măsurători de spectre gamma ale unui radionuclid cu timp de înjumătățire lung, comparativ cu timpul de înregistrare;
— măsurători de spectre gamma ale unui radionuclid cu timp de înjumătățire scurt, comparativ cu timpul de înregistrare. În cazul radionuclizilor cu timpi de înjumătățire lungi se are în vedere compensarea timpului mort prin creșterea timpului de înregistrare (stocare) cu cantitatea de timp activ egală cu suma timpilor morți, adică timpul real de stocare = timp activ + timp mort. Măsurătorile de spectre gamma ale radionuclizilor cu timp de înjumătățire scurt invocă următoarele corecții:

1. Cazul cînd timpul mort nu este atribuit radionuclidului supus analizei, ci altor radionuclizi.

În acest caz se face înregistrarea în timp real și se determină timpul mort cu ajutorul analizorului mono- sau multicanal. Numărul total de impulsuri atribuit fotopicului pentru radionuclidul analizat este dat de relația:

$$N'_Y = (1 - z)N_Y \quad (38)$$

În care N_Y se calculează cu ajutorul relației (36), iar z este procentajul mediu al timpului mort pe durata înregistrării (stocării), care la rîndul său se calculează după relația:

$$100z = 100 \frac{t_{cr} - t_{ca}}{t_{cr}}$$

unde

t_{cr} este timpul real de stocare și t_{ca} — timpul activ. Dacă la stocare se ține seamă numai de timpul activ, iar timpul real este măsurat pe altă cale, atunci numărul total de impulsuri al fotopicului este dat de relația:

$$N'_Y = N_Y \frac{t_{ca}}{t_{cr}} \frac{1 - e^{-\lambda t_{cr}}}{1 - e^{-\lambda t_{ca}}} \quad (39)$$

2. Cazul cînd timpul mort este atribuit radionuclidului destinat analizei.

Se efectuează o stocare în timp activ, determinînd totodată și timpul real corespunzător. Numărul total de impulsuri al fotopicului este dat de relația:

$$N'_Y = \lambda N_Y \frac{t_{cr} - t_{ca}}{e^{\lambda(t_{cr} - t_{ca})} - 1} \quad (40)$$

3. Determinări relative

a) Se activează împreună un etalon și proba de analizat, pe urmă se măsoară activitatea separat. În cazul determinărilor relative se activează în aceleași condiții și un etalon (probă cu un conținut chimic și izotopie cunoscut; știind Φ , σ și t se poate calcula anticipat activitatea radionuclidului destinat analizei). Cu toate acestea, în condițiile de iradiere cu neutroni în reactor pot avea loc fluctuații ale flu-

xului de neutroni, ceea ce conduce la variații ale activității etalonului și probei respective care pot fi atribuite în final și eficacităților diferite de măsurare. De aceea este necesar să se determine constanta de proporționalitate a celor două activități k , prin iradiere în paralel, și măsurarea în condiții identice a două probe identice. Astfel, raportul dintre cele două activități exprimă k . Dacă măsurătorile de activități nu se fac simultan pentru ambele probe identice, se fac corecțiile necesare pentru aducerea lor la același timp de comparare. Calculul masei de substanță în proba de analizat se efectuează conform relației:

$$M_p = \frac{M_e}{k} \cdot \frac{N_p}{N_e} \quad (41)$$

unde

M_e este masa radionuclidului (substanței radioactive) conținută în etalon, iar N_p și N_e — numărul de impulsuri ale fotopicului, respectiv probă și etalon.

Cunoscînd numărul de impulsuri ale fotopicului, activitatea absolută a unui radionuclid se poate determina conform relației:

$$\Lambda_a = \frac{4\pi N_Y R^2 t_m}{3,7 \cdot 10^7 n_t s \Delta S \epsilon P_Y} \quad (42)$$

în care

Λ_a reprezintă activitatea în milicurie; N_Y — numărul de impulsuri înregistrat în fotopic; R — distanța de la sursă pînă la marginea colimatorului (îndreptat spre detector); t_m — timpul mort; n_t — numărul de cuante gamma (fotoni) pentru un act de dezintegrare; Δs — secțiunea de deschidere a colimatorului, în cm^2 ; t_c — timpul de înregistrare (stocare); s — coeficientul de creștere relativă a secțiunii de deschidere a colimatorului; ϵ — eficiența cristalului scintilator = $1 - e^{-\mu}$; P_Y — fracția din spectru atribuită fotopicului analizat, căruia îi corespunde energia u_Y .

Adeseori în analiza spectrometriei gamma este necesar să se facă trecerea de la activitatea totală la masa radionuclidului respectiv și invers. De aceea, atunci cînd nu se dispune de etalon, iar activitatea a fost măsurată absolut, formula de corespondență între aceste două mărimi este:

$$M = N \frac{A}{\lambda}$$

unde

$N = 3,7 \cdot 10^{10} \cdot \frac{T_{1/2}}{0,693}$ atomi/Ci; A — masa atomică exprimată în g și λ — numărul lui Avogadro. Introducînd valoarea lui N în relația lui M , aceasta devine:

$$M = 3,7 \cdot 10^{10} \frac{T_{1/2}}{0,693} \cdot \frac{A}{\lambda} = 8,86 \cdot 10^{-14} A \cdot T_{1/2} \text{ g/Ci}$$

Cu alte cuvinte se poate spune că unei activități de 1 Ci îi corespunde o masă de radionuclid caracteristică acestei activități:

$$1 \text{ Ci} = \frac{M}{8,86 \cdot 10^{-14} A \cdot T_{1/2}} = \frac{1,13 \cdot 10^3}{A \cdot T_{1/2}} \quad (43)$$

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq.}$$

b) Proba și etalonul se activează împreună și se măsoară succesiv. Considerăm că fluxul de neutroni a fost uniform distribuit pentru ambele ținte. Calculul masei de radionuclid la probă se face conform relației:

$$M_P = M_e \frac{N_P}{N_e} [e^{-\lambda(t_1 - t_2)}] \quad (44)$$

la care

t_1 reprezintă timpul de dezintegrare a etalonului, care s-a scurs de la terminarea iradierii și până la începerea măsurărilor spectrometrice; t_2 — timpul de dezintegrare a probei destinate analizei, care s-a scurs de la terminarea iradierii și până la începerea măsurărilor spectrometrice.

c) Proba și etalonul sînt activate separat și de asemenea măsurate separat, dar avînd același timp de dezintegrare. Acest mod de abordare a problemei se întîlnește mai des în analiza prin activare la acceleratoare de particule încărcate și betatrocane (fotoactivare). Astfel, activarea trebuie să se facă exact în condiții identice cu respectarea: formei, dimensiunilor, compoziției chimice și izotopice, geometriei de iradiere, timpului de dezintegrare și eficacității de înregistrare atât ale etalonului, cît și ale probei. Din practică se știe că, deși se respectă aceste condiții, totuși se observă o carenă variație a fluxului integrat de neutroni sau a fasciculului de particule încărcate sau fotoni, de aceea etalonului îi va corespunde un flux integrat de valoare Φ_1 și probei Φ_2 , deosebindu-se printr-un factor de proporționalitate, care se determină experimental, ca în cazul relației (41). Masa corespunzătoare probei de analizat se determină conform relației

$$M_P = M_e \frac{N_P}{N_e} \cdot \frac{\Phi_1}{\Phi_2} k \quad (45)$$

Bibl.: *Technical Reports*, Series No. 150, IAEA, Viena, 1973; Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1976; Balaban, A. T., Gălățeanu, I., Georgescu, G., Simionescu, Ligia, *Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals Applied in Nuclear Medicine*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1986, Ed. John Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1986.

DRUM LIBER MEDIU, distanța medie care separă două ciocniri succesive ale unei molecule. Fie Z_{1n} numărul de ciocniri pe care o moleculă dintr-un gaz unitar, ce se deplasează cu viteza mijlocie $\bar{c}$, le suferă din partea celorlalte molecule în unitatea de timp (v. *Ciocniri*). Ținînd seama de definiție, d.l.m., l , poate fi exprimat cantitativ:

$$l = \frac{\bar{c}}{Z_{1n}} \quad (1)$$

Întrucît, potrivit formulei lui Maxwell,

$$Z_{1n} = \sqrt{2\pi} \sigma^2 n \bar{c} \quad (2)$$

în care σ reprezintă diametrul molecular, iar n — numărul de molecule pe unitatea de volum, din (1) și (2) se obține:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma^2 n} \quad (3)$$

Formulă care permite calculul d.l.m. într-un gaz unitar. Astfel, pentru azot în condiții normale cunoscînd că $n = 2,7 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$, iar diametrul molecular are valoarea $3,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, aplicarea formulei (3) conduce la valoarea $l \approx 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$. Deoarece numărul de molecule pe unitatea de volum, la temperatură constantă, este direct proporțional cu presiunea gazului, din

formula (3) rezultă că d.l.m. este invers proporțional cu presiunea gazului

$$l = \frac{\text{const}}{p} \quad (4)$$

sau

$$lp = \text{const} \quad (5)$$

Astfel, într-un recipient cu dimensiunea lineară $d = 25 \text{ cm}$ (dimensiune obișnuită în cercetările curente de laborator), lungimea d.l.m. devine egală cu aceasta la presiunea de 10^{-7} at . Pentru această valoare a presiunii, ca și pentru valori ale presiunii inferioare acesteia, cînd lungimea d.l.m. depășește dimensiunile liniare ale recipientului, ciocnirile intermoleculare practic nu mai au loc, singurele ciocniri pe care le suferă moleculele gazului fiind ciocnirile cu pereții recipientului. Ținînd seama de cele arătate, starea de rarefiere a unui gaz denumită vid se apreciază prin condiția:

$$\frac{l}{d} \geq 1 \quad (6)$$

Vidul se poate deci realiza și la presiunea atmosferică dacă dimensiunile liniare ale recipientului satisfac inegalitatea (6), deci $d \leq 10^{-7} \text{ m}$. Asemenea microrecipiente sînt reprezentate prin porii materialelor poroase (cărbune activ, suport pentru catalizatori).

Relația (1) poate fi generalizată și pentru evaluarea d.l.m. l_i al moleculelor de specie i dintr-un amestec de gaze ce conține:

n_1	molecule pe unitatea	de volum	din specie	1.
n_2	"	"	"	2
n_3	"	"	"	3
n_k	"	"	"	k

Rezultă astfel:

$$l_i = \frac{\bar{c}_i}{Z_1^i(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_k)} \quad (7)$$

unde $Z_1^i(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_k)$ reprezintă numărul de ciocniri al unei molecule de specie i cu molecule din toate speciile, prezente în amestec în unitatea de timp.

Probabilitatea ca o moleculă să străbată o distanță x fără ciocnire. Fie un fascicul molecular (grup de molecule care se propagă într-o anumită direcție cu o anumită viteză), care se deplasează pe direcția OX , astfel încît pentru $x = 0$ numărul de molecule are valoarea N_0 . După ce fasciculul străbate distanța dx , datorită ciocnirilor numărul de molecule din fascicul se va micșora cu dN , căpătînd noua valoare N . Ținînd seama de semnificația d.l.m., raportul dintre numărul de molecule pierdute din fascicul și numărul de molecule rămase este dat de ecuația evidentă:

$$-\frac{dN}{N} = \frac{dx}{l} \quad (8)$$

semnul — exprimînd tocmai scderea numărului de molecule în urma ciocnirii. Integrarea ecuației diferențiale (8) conduce la relația:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{x}{l}} \quad (9)$$

care exprimă probabilitatea ca o moleculă să străbată distanța x fără ciocnire. Relația (9) permite calculul numărului de molecule care străbat fără ciocnire distanțe diferite de lungi-

mea d.l.m. Într-adevăr, potrivit relației (9) distanța $x = 1$ este parcursă fără ciocniri de aproximativ $1/3$ din numărul total de molecule, distanța $x = 5l$ este parcursă de fracția $1/148$ din numărul total de molecule, iar distanța $x = 10l$ este parcursă de 1 moleculă din 22 000. Primul dispozitiv experimental pentru determinarea directă a lungimii d.l.m. a fost elaborat de Born și Borman (1920). În calea unui fascicul de atomi de argint ce provin dintr-o sursă încălzită s-au amplasat discuri de sticlă pe care vaporii de argint erau condensați. La valori ale presiunii din recipientul de experiență sub 10^{-6} mmHg, ciocnirile atomilor de argint cu moleculele gazului rezidual pot fi neglijate, neglijare ce nu mai este permisă la valori mai mari ale presiunii ($p \geq 10^{-3}$ mmHg). Pentru diferite distanțe de amplasare a discurilor față de sursă s-au determinat densitățile de înregistrare, D , mărimi direct proporționale cu numărul atomilor de argint depuși, obținându-se perechi de valori (D, x). Densitatea D_0 , corespunzătoare numărului N_0 , obținută la presiuni având valori sub 10^{-4} mmHg, era evident aceeași pe toate discurile. Introducând datele obținute în relația:

$$D = D_0 e^{-\frac{x}{l}} \quad (10)$$

echivalentă cu (9), s-a dispus de toate elementele necesare și suficiente pentru evaluarea d.l.m., l . S-au obținut astfel valori în concordanță bună cu cele teoretice, obținute pe baza formulei (3). În mod curent, pentru determinarea d.l.m. se aplică metode indirecte bazate pe legătura dintre această mărime și coeficienții de transport (coeficientul de viscozitate, coeficientul de conductibilitate termică și coeficientul de difuzie și autodifuzie). Noțiunea de d.l.m. a fost extinsă de la gazele moleculare propriu-zise la gazul electronic, gazul fononic etc. Astfel, pentru tratarea conductibilității metalelor se dovedește utilă noțiunea de d.l.m. al electronilor, ce se definește ca distanța mijlocie care separă două ciocniri succesive ale unui electron pe ionii din nodurile rețelei, mai exact cu regiunea extinsă din jurul nodurilor datorată vibrațiilor termice ale rețelei. Vibrațiilor termice din cristale li se pot asocia cuante de energie reprezentate prin fononi, așa încât liberul parcurs mijlociu al electronilor de conductibilitate electrică în metale este definit pentru interacția electron-fonon. Asimilând cristalele dielectrice cu un recipient în care se găsește un gaz fononic, se poate defini un d.l.m. al fononului ca distanța mijlocie care separă două ciocniri succesive fonon-fonon. Această mărime își dovedește utilitatea în calculul conductivității termice a cristalelor dielectrice.

Bibl.: Kittel, Ch., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley Sons, New York, Chapman Hall, London, 1953; Radcenko, I. V., *Molecularnaia fizika*, Izd. Nauka, Moskva, 1965; Dima Ion (coordonator), *Teoria cinetico-moleculară a gazelor*, Ed. Științifică, București, 1972; Kikoine, A., Kikoine, I., *Physique moléculaire*, Mir, Moskva, 1976; Murgulescu, I. G., Segal, E., *Introducere în chimia fizică*, vol. II, 1, *Teoria molecular-cinetică a materiei*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1979.

DRUZĂ, asociere de cristale bine formate, crescute pe pereții cavităților, cum sînt cele de cuarț, des întîlnite. În ele poate fi studiată ordinea separării diferitelor minerale cristalizate în ultimele faze ale unei soluții. Prezența în d. a unor cristale bine formate dovedește că s-au dezvoltat într-un spațiu liber (în anumite cavități primare), fisuri, roci zdrobite etc. Formațiunile minerale în care indivizii cristalini în strînsă atingere sînt alungiiți mai mult sau mai puțin paralel între ei, se numesc agregate în formă de plep-tene sau perie. Cristalele apărute pe pereții cavităților, încă din primele momente ale creșterii, au venit în contact unul cu altul și s-au putut dezvolta mai departe, în condițiile unui spațiu restrîns numai într-o direcție perpendiculară pe pereți. Din această categorie fac parte și crustele cristaline, formate din cristale mărunte strîns concreșcute, și perile de cristale.

Conform principiului selecției geometrice, în procesul creșterii, deși inițial se dezvoltă numeroși germeni cristalini în cele mai diverse direcții, în lupta pentru spațiu, supraviețuiesc tot mai puțini indivizi cristalini, continuându-și dezvoltarea numai cei a căror direcție de creștere maximă este aproximativ perpendiculară pe suprafața de germinare a cristalelor. Dacă suprafața este concavă, se formează agregate minerale radiare convergente, iar dacă este convexă — mase cristaline radiare divergente, aciculare sau columnare. Majoritatea mineralelor frumos cristalizate provin din d. În țara noastră sînt bine cunoscute d. formate în filoanele metalifere din zona minieră Baia Sprie, Cavnic și Herja, alcătuite din cuarț, calcit, rodocrozit, baritină, stibină, pirotină, pirită, blendă, galenă, calcopirită etc. În Munții Apuseni la Brad, Săcărimb, Roșia Montană, se găsesc d. cu aur nativ, compuși ai telurului etc., iar la Ocna de Fier în Banat, există d. cu magnetit, granit, piroxeni etc.

DUBLET DE ELECTRONI, configurație electronică formată din doi electroni aflați în aceeași stare energetică (pe același nivel, atomic sau molecular, de energie) și diferind numai prin orientarea opusă a proiecției momentului de spin. De exemplu, configurația electronică a unui atom se reprezintă prin indicarea nivelelor de energie ale d. de e. respective: la atomul de sodiu: $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^2(2p_y)^2(2p_z)^2(3s)$, iar la moleculă prin reprezentarea corespunzătoare, de exemplu la molecula de azot: $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_u 2p_x)^2$. În teoria cuantică veche, d. de e. a servit pentru a explica formarea unei legături covalente prin punerea în comun a cîte unui electron de valență de către fiecare atom participant la legătură.

DUBLU STRAT ELECTRIC, strat electric ce apare la suprafața de separație dintre faze. Interfețele sînt de obicei încărcate electric. Apariția sarcinilor electrice la interfață se explică prin ionizarea superficială și prin adsorbția ionilor. Suprafețele în contact cu un mediu polar (apă) sînt de regulă încărcate negativ, deoarece cationii, mai hidratați decît anionii, au tendința de a rămîne în faza de volum, pe cînd anionii, mai polarizabili, se adsorb specific la interfață. Suprafețele în prealabil încărcate (prin ionizare) pot adsorbi ioni de sarcină contrară (cu valență ridicată), ceea ce conduce la inversarea sarcinii interfeței (reîncărcare). Adsorbția puternică a surfactanților ionizabili determină deseori sarcina interfeței. Interfețele hidrofile (de exemplu, proteine) adsorb mai ușor ionii decît cele hidrofobe (de exemplu, lipide). Sarcina electrică superficială determină distribuția ionilor apropiați din mediul polar aflat în contact cu interfața. Ionii de sarcină opusă — *contraionii* — sînt atrași spre suprafață, în timp ce ionii de sarcină identică — *coionii* — sînt respinși. Alături de acest efect electrostatic va acționa agitația termică a ionilor. Ca rezultat apare un d.s.e. constituit din interfața încărcată și un exces de contraioni (și relativ puțini coioni), răspîndiți într-o manieră difuză în mediul polar (fig. 1), cu respectarea condiției de electroneutralitate a sis-

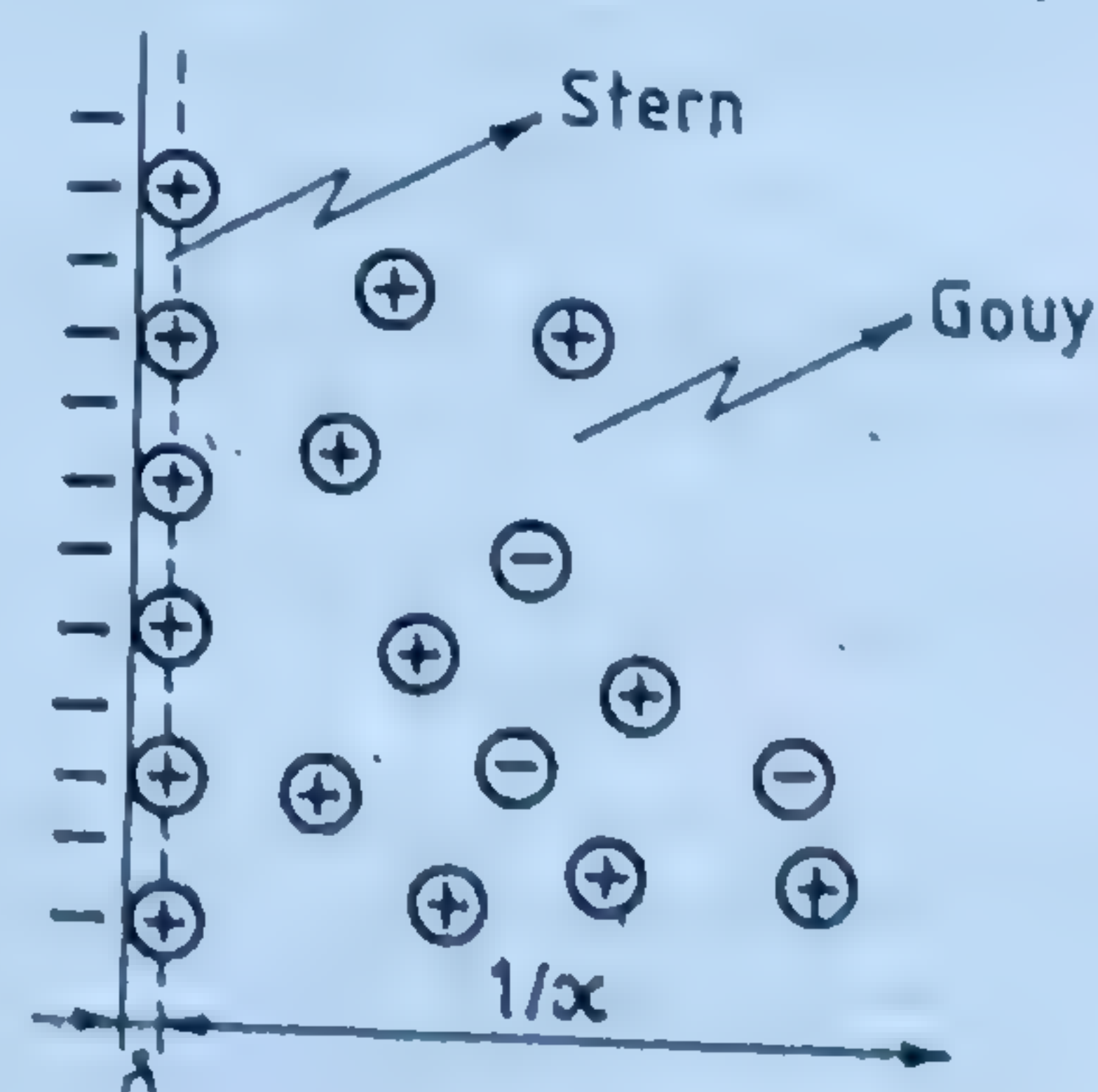


fig. 1

temului. Acest model al d.s.e. a fost fundamentat de Gouy și Chapman (1913). Variația potențialului electric ψ cu distanța x de la interfața încărcată este redată de expresia:

$$\frac{[\exp(zF\psi/2RT) - 1]}{[\exp(zF\psi/2RT) + 1]} = \frac{[\exp(zF\psi_0/2RT) - 1]}{[\exp(zF\psi_0/2RT) + 1]} \exp(-\chi x) \quad (1)$$

unde ψ_0 este potențialul electric al interfeței, la $x = 0$, iar:

$$\chi = \sqrt{\frac{8\pi e z^2 F^2}{\epsilon RT}} \quad (2)$$

în care: e reprezintă concentrația unui electrolit singular și simetric de valență z în interiorul mediului polar la o distanță suficient de mare de interfață, F — constanta lui Faraday și ϵ — constanta dielectrică. Pentru valori mici ale potențialelor electrice ($zF\psi_0/2RT \ll 1$), prin dezvoltarea exponențialelor în serie și reținerea termenilor lineari, din ecuația (1) rezultă (aproximația Debye-Hückel):

$$\psi = \psi_0 \exp(-\chi x) \quad (3)$$

În acest caz potențialul scade exponențial cu distanța de la suprafața încărcată (fig. 2); este de remarcat totuși că în

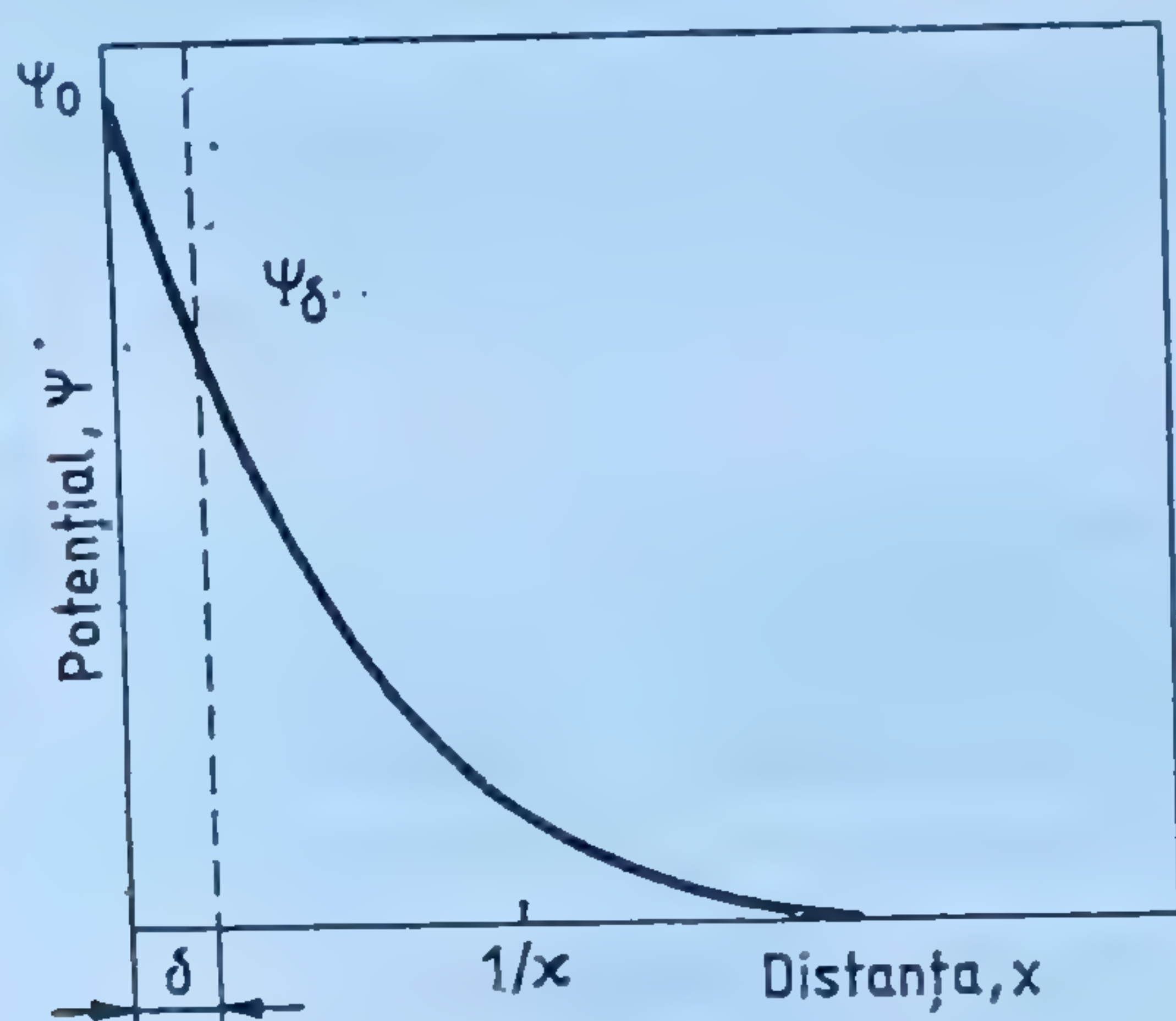


Fig. 2

apropierea suprafeței încărcate, unde potențialele sunt relativ mari, potențialul va scădea mai pronunțat decât prevede ecuația (3).

Capacitatea electrică a stratului dublu difuz este:

$$C_{diff} = \frac{\rho}{\psi_0} = \frac{\epsilon}{4\pi \cdot 1/\chi} \quad (4)$$

în care: ρ este densitatea superficială a sarcinii și $1/\chi$ — (v. și fig. 1 și 2) — grosimea „efectivă” a acestui condensator, respectiv distanța de la interfață, la care potențialul electric devine ψ_0/e , e fiind numărul natural ($\approx 2,72$); grosimea teoretică a condensatorului este infinită, deoarece $\psi \rightarrow 0$ numai când $x \rightarrow \infty$. Deoarece ionii au dimensiuni finite, respectiv ei nu se pot apropia de interfața încărcată la o distanță mai mică decât δ — raza ionului hidratat (v. linia punctată pe fig. 1), Stern (1924) a propus un model de strat dublu constituit din doi condensatori legați în serie:

— condensatorul Stern cu grosimea δ (fig. 1) a cărui capacitate este:

$$C_S = \frac{\rho}{\psi_0 - \psi_\delta} = \frac{\epsilon}{4\pi\delta} \quad (5)$$

— condensatorul difuz Gouy, a cărui grosime „efectivă” este $d \approx 1/\chi$; grosimea acestui condensator depinde pronunțat de concentrație, respectiv, în cazul general, de tăria ionică $1/2 \sum c_i z_i^2$ (v. și ecuația (2)), iar capacitatea sa este:

$$C_G = \frac{\rho}{\psi_\delta} = \frac{\epsilon}{4\pi d} \quad (6)$$

Modelul la în considerare în mod explicit adsorbția specifică a ionilor pe interfață (în interiorul condensatorului Stern), conform unei izoterme de tip Langmuir.

Deși ecuațiile (5) și (6) sînt, formal, identice, grosimile celor doi condensatori diferă, de obicei, foarte mult. Astfel, în timp ce $\delta \approx 10^{-8}$ cm (0,1 nm) este de ordinul de mărime al razei ionului hidratat, în cazul soluțiilor diluate se calculează pentru $d \approx 1/\chi$ cu ajutorul ecuației (2) valori de ordinul 10^{-6} – 10^{-5} cm, în cazul apei „pure” d atingînd 10^{-4} cm. Capacitatea totală a d.s.e. în aproximația Stern este:

$$C = \frac{C_S C_G}{C_S + C_G} \quad (7)$$

fiind practic egală cu cea a condensatorului de capacitate mai mică. În cazul concentrațiilor mici de electrolit, condensatorul difuz se „dilată” deoarece $d \approx 1/\chi$ are valori ridicate — conform ecuației (2) — și capacitatea întregului strat electric dublu este identică cu cea a condensatorului Gouy (C_G). În schimb, la concentrații ridicate, mărimea $1/\chi$ tinde să se anuleze, stratul dublu se „contractă” devenind, la limită, un condensator cu două armături dispuse plan paralele cu suprafața solidă, stratul extern Helmholtz (SEH), situat în planul care trece prin centrul contraionilor hidratați, și unul interior (SIH) în care se află ionii adsorbiți specific (probabil nehidratați); dacă lipsește adsorbția specifică a ionilor, SIH își pierde semnificația. Mai recent (Beckris, Reddy, 1970) se ia în considerare prezența moleculelor dipolice ale solventului (apa), a căror orientare determină o scădere a constantei dielectrice în stratul Stern și influențează, de asemenea, adsorbția specifică a ionilor. Este de menționat că formarea stratului electric dublu afectează tensiunea interfacială, ceea ce se pune în evidență relativ simplu în cazul electrodului ideal polarizabil, de mercur. Variația tensiunii interfaciale σ cu diferența de potențial electric aplicat E este dată de relația:

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_\mu = \rho, \quad (8)$$

analogă ecuației de tip Gibbs pentru adsorbție (v. Adsorbție), unde în locul potențialului chimic μ intervine diferența de potențial electric E , iar adsorbția Γ este înlocuită cu densitatea superficială a sarcinii electrice ρ .

În cazul general, ținînd cont totodată de adsorbția specifică, variația tensiunii interfaciale este dată de ecuația

$$d\sigma = -\rho dE - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (9)$$

din care rezultă, în lipsa adsorbției, relația (8). Fenomenele descrise de ecuații de tip (8) — Lippmann — poartă denumirea de fenomene electrocapilare. Studiul acestor fenomene a contribuit la elucidarea structurii d.s.e. În afara interesului evident pentru electrochimia clasică, d.s.e. prezintă o importanță deosebită în domeniul chimiei coloizilor și a interfeței-

lor. Pe baza d.s.e. se interpretează fenomenele electrocinetice și, de asemenea, stabilirea sistemelor disperse (coloidale) prin factorul electrostatic (v. *Congulare, Disperse, sisteme*).

Bibl.: Overbeek, J. Th. G., *Electrochemistry of the Double Layer*, în *Colloid Science* (Kruyt, H. R., ed.), vol. I, Elsevier, Amsterdam, 1952; Chifu, E., *Chimie coloidală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969; Beckris, J.O'M., Reddy, A. K. N., *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970; Antropov, L., *Electrochimie théorique*, Ed. Mir, Moskva, 1979; Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Rutherford, London, 1980; I. Oniciu, E. Constantinescu, *Electrochimie și coroziune*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982; Ilmenz, P. C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 1986.

DUCTILITATE, proprietate a unui material (de exemplu metal, bitum etc.) de a putea fi tras în fire, datorită maleabilității sale, ceea ce îi conferă rezistență la solicitări mecanice, dilatare și contracție termică. Determinarea are în vedere alungirea maximă înainte de rupere, în condiții bine definite de temperatură și de întindere, la viteză constantă. De exemplu, pentru bitum determinarea se execută, conform STAS 61-1980, asupra unei epruvete turnată într-o formă specială, la temperaturi de 0, 10, 15 sau 25°C, într-o baie de apă, în aparatul *ductilimetru*. Epruveta este trasă cu o viteză uniformă, imprimată de un motor electric, până în momentul când bitumul se întinde sub formă de fir, care se rupe. În acest moment se măsoară lungimea dintre extremitățile epruvetei. Rezultatul se exprimă în cm, precizia determinării oscilând între 3 și 10 cm. D. bitumurilor variază în limite largi, de exemplu la 0°C este cuprinsă între 1 și 8 cm, iar la 25°C între 3 și 100 cm, în funcție de natura și modul de prelucrare ale componenților bitumului. În cazul bitumului pentru construirea șoselor, valoarea d. constituie o măsură a capacității sale de a se alungi sau întinde, precum și o indicație a capacității materialului de a curge și deci de a corecta o ruptură în masa agregatului, respectiv de a rezista la vibrații. Deși valoarea d. nu se referă direct la consistența bitumurilor, s-a constatat că datele obținute în diferite condiții de viteză de întindere și de temperatură nu pot fi explicate prin caracteristicile reologice ale bitumului, la temperatura respectivă.

DULONG ȘI PETIT, LEGEA ~, în cazul corpurilor solide, la temperaturi medii și înalte, căldura specifică la volum constant este egală cu de trei ori constanta molară a gazelor. Cantitatea de căldură necesară pentru ridicarea temperaturii unui corp cu 1 K reprezintă capacitatea calorică. Aceasta este o mărime extensivă deoarece depinde de masa corpului, în timp ce capacitatea calorică specifică este o mărime intensivă deoarece se referă la unitatea de masă. Căldura specifică variază odată cu temperatura. Căldura transferată unui sistem sau de către un sistem depinde de modul în care sistemul este controlat, adică dacă sistemul este ținut la o presiune constantă sau la volum constant. Cele două călduri specifice corespunzătoare se notează cu simbolurile C_p sau C_v . În majoritatea cazurilor măsurătorile experimentale se efectuează la presiune constantă, deoarece este aproape imposibil să se mențină constant volumul unui sistem la încălzire. Prin observații empirice, Dulong Pierre Louis și Petit Alexis Thérèse (1819) au găsit că la corpurile solide la temperaturi medii și înalte se verifică expresia: $C_p = 3R$, în care R este constanta molară a gazelor. Constanta molară a gazelor a primit simbolul R în cinstea fizicianului francez Regnault, care a determinat capacități calorice specifice. Conform ajustării constantelor fizice fundamentale din 1980, ICSU-GODATA recomandă pentru R

o valoare de 8,314 510(70) J/mol·K, cu o incertitudine relativă de 8,4 ppm. Legea se aplică numai la elementele solide având o masă molară mare de 35. Conform teoriei cinetice a gazelor, energia internă a unui solid cristalin are două componente principale: energia cinetică a atomilor, maximă în pozițiile lor de echilibru, și energia potențială, care este maximă în pozițiile extreme în cursul vibrațiilor. Deoarece energiile cinetică și potențială se transformă în cursul unei vibrații una într-alta, energiile cinetică și potențială pe ansamblul unui corp cristalin sînt egale deoarece, conform teoriei lui Boltzmann, în fiecare moment există atomi în toate fazele posibile de vibrație. Energia cinetică a atomilor (mol) dintr-un corp cristalin este aceeași ca la gaze, deci $C_v = 3/2 R$. Luînd în considerație și energia potențială, energia totală este deci dublă, și se obține $C_p = 3R$. Datorită acestei explicații cinetice, se înțelege de ce legea Dulong și Petit nu se aplică substanțelor cu legături covalente (care micșorează libertatea de mișcare a atomilor). Ea nu se aplică la nici o substanță organică, nici la sărurile conținînd ioni complecși. Diamantul, în care toți atomii sînt legați covalent, are o capacitate calorică deosebit de mică la temperaturile normale. Căldura atomică a diamantului se apropie de cea normală ($3R$) abia în jurul temperaturii de 1300 K. La 46 K capacitatea calorică a diamantului are valoarea zero. La temperatura joasă, numai o parte din numărul total de atomi pot fi excitați vibratoriu. În cristalele de diamant atomii sînt menținuți în pozițiile lor de echilibru prin forțe mult mai puternice decît în metale sau în cristale ionice. La temperaturi joase legea Dulong și Petit încetează de a mai fi valabilă chiar și calitativ, deoarece căldura specifică a corpurilor solide depinde în acest caz puternic de temperatură. În principiu, variația capacității calorice funcție de temperatură nu poate fi determinată cu ajutorul metodelor termodinamice. Ecuația care exprimă variația căldurii specifice funcție de temperatură a fost stabilită pentru temperaturi scăzute de P. Debye în 1912, cu ajutorul metodelor statisticii cuantice.

DU NOÛY, METODA INELULUI ~, metodă folosită pentru determinarea tensiunii superficiale la interfețe fluide (lichid/vapori sau lichid/lichid). Principiul metodei constă în măsurarea cu ajutorul unei balanțe sau a unui tensiometru (fig. 1, a) a forței maxime de desprindere a unui inel de pe

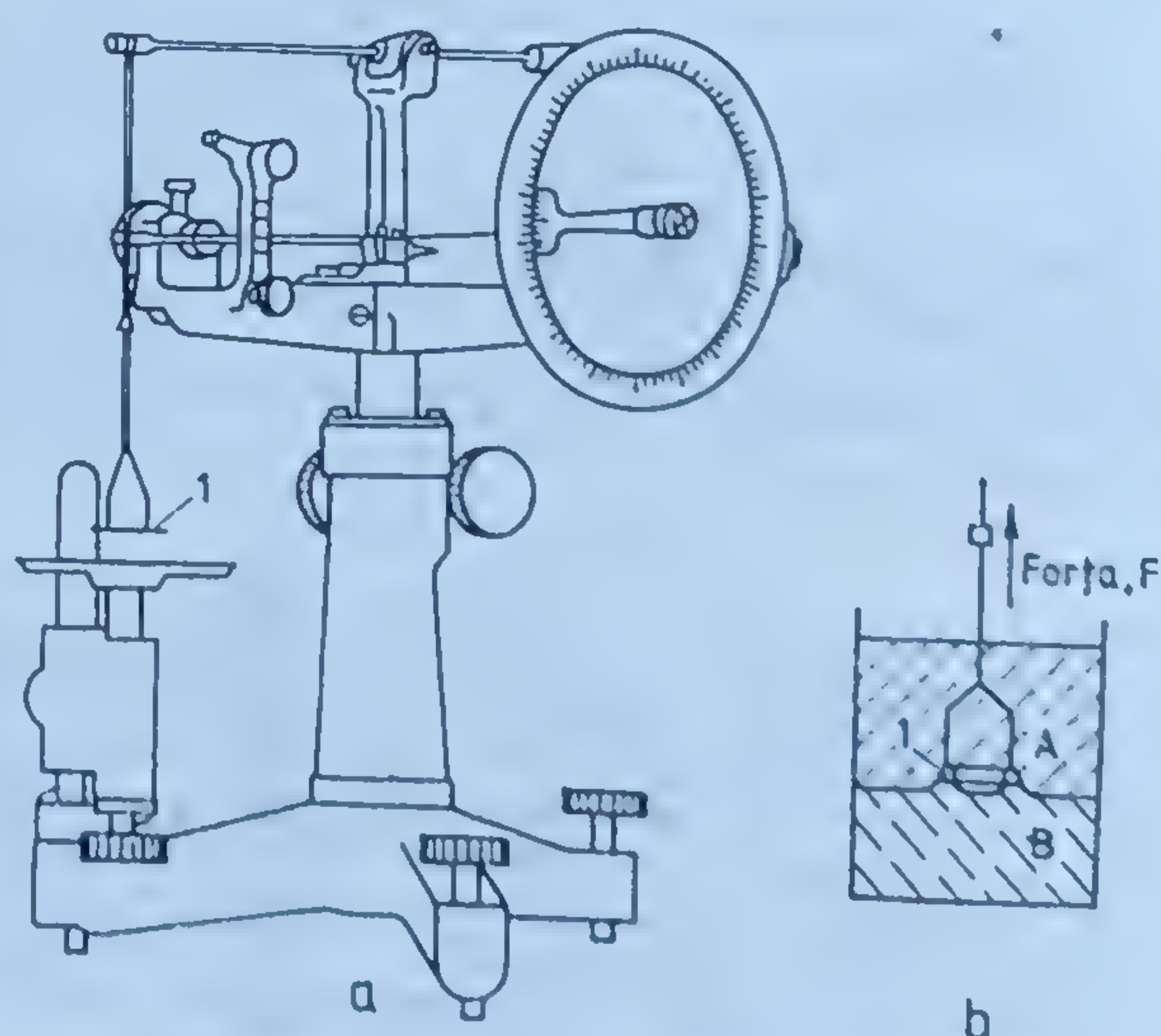


Fig. 1. Dispozitivul experimental: a — tensiometru Du Noüy prevăzut cu un inel de platina (1), pentru determinarea tensiunii superficiale la interfața lichid (A)/lichid (B); înainte de momentul ruperii interfeței.

interfața în studiu, respectiv a forței de rupere a stratului de umectare care aderă la inelul de platină (fig. 1, b și fig. 2).

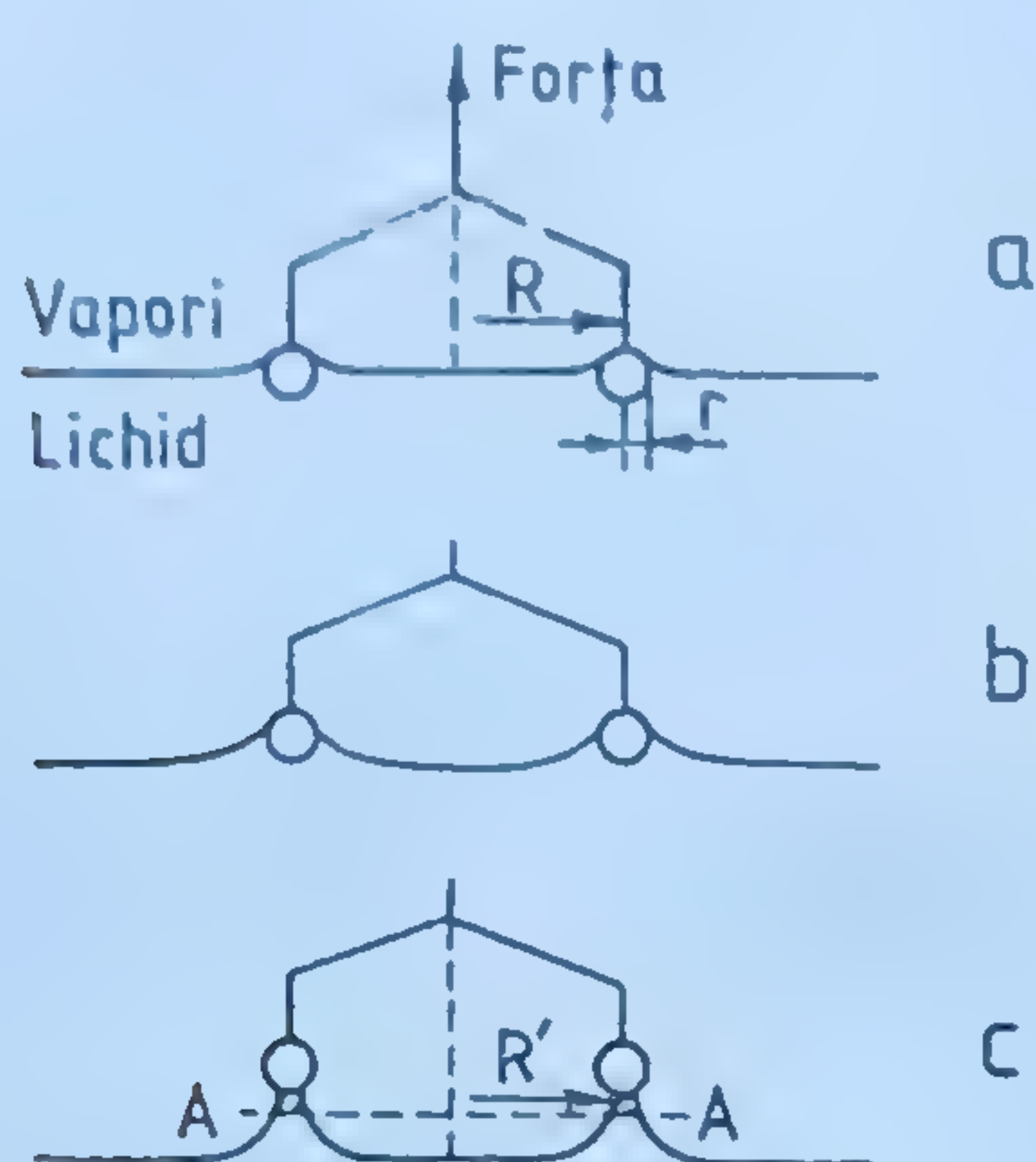


Fig. 2. Inelul du Noüy la interfața lichid/vapori.

Deoarece Lecomte du Noüy a descris un aparat convenabil pentru determinarea forței maxime (F) necesare desprinderii inelului din suprafața lichidului, numele lui a devenit inseparabil de metoda inelului, cunoscută ca metoda du Noüy sau metoda tensiometrică. Pentru calculul tensiunii superficiale (σ), în prima aproximație se presupune că forța de desprindere a inelului (F) este dată de σ multiplicată cu valoarea dublă a perimetrului inelului. Astfel, pentru inelul schițat în fig. 2, relația de determinare a tensiunii superficiale este:

$$\sigma = \frac{F}{4\pi R} = \frac{mg}{4\pi R} \quad (1)$$

unde $F = mg$ este forța maximă orientată în sus, aplicată asupra unui inel de rază R , caracterizat prin constanta de inel R/r (unde R este raza măsurată din centrul inelului până la mijlocul firului, r fiind raza firului din care este confecționat inelul), g — constanta gravitațională, m — masa greutateii necesare desprinderii inelului („ruperii” interfeței) și $\pi = 3,14$. Harkins și Jordan au arătat că tensiunea superficială calculată cu relația (1) trebuie corectată cu un factor f , conform ecuației:

$$\sigma = \frac{mg}{4\pi R} f \quad (2)$$

Semnificația fizică a factorului de corecție (f) reiese din fig. 2, în care se prezintă trei etape succesive de tragere a inelului din suprafața lichid/vapori. Cu condiția ca firul inelului să fie complet umectat, meniscul începe să se formeze în timp ce o forță F este aplicată (etapele a și b). În etapa c s-a atins forța maximă, care duce în continuare la ruperea suprafeței lichidului. Ruperea suprafeței apare în planul AA unde se poate presupune fără eroare prea mare, că razele meniscului (interioară și exterioară) sînt egale (R'). În urma ruperii suprafeței apare un volum de lichid mic, dar semnificativ (ilustrat prin aria hășurată fig. 2, c), atașat de inel. Astfel, factorul f , cuprinde atât efectul volumului aderent pe inel, cât și corecția datorată diferenței între raza inelului R măsurată (fig. 2) și raza R' efectivă a meniscului în planul de rupere. Factorii de corecție empirici (f) au fost tabelați de Harkins și Jordan în funcție de rapoartele R^3/V și R/r , unde V este volumul total maxim de lichid din meniscul ridicat deasupra suprafeței lichidului liber. Volumul V se calculează pentru fiecare determinare ca raportul dintre m și densitatea fazei lichide ρ ce aderă la inel ($V = m/\rho$), în final estimându-se raportul R^3/V . Pentru exemplificare, în fig. 3 se reprezintă $f = f(R^3/V, R/r)$. Pentru o valoare calculată a raportului R^3/V se află factorul f de pe curba corespunzătoare con-

stanței de inel (R/r). Din fig. 3 se observă că ecuația simplă (1) poate duce la o eroare maximă de 25%.

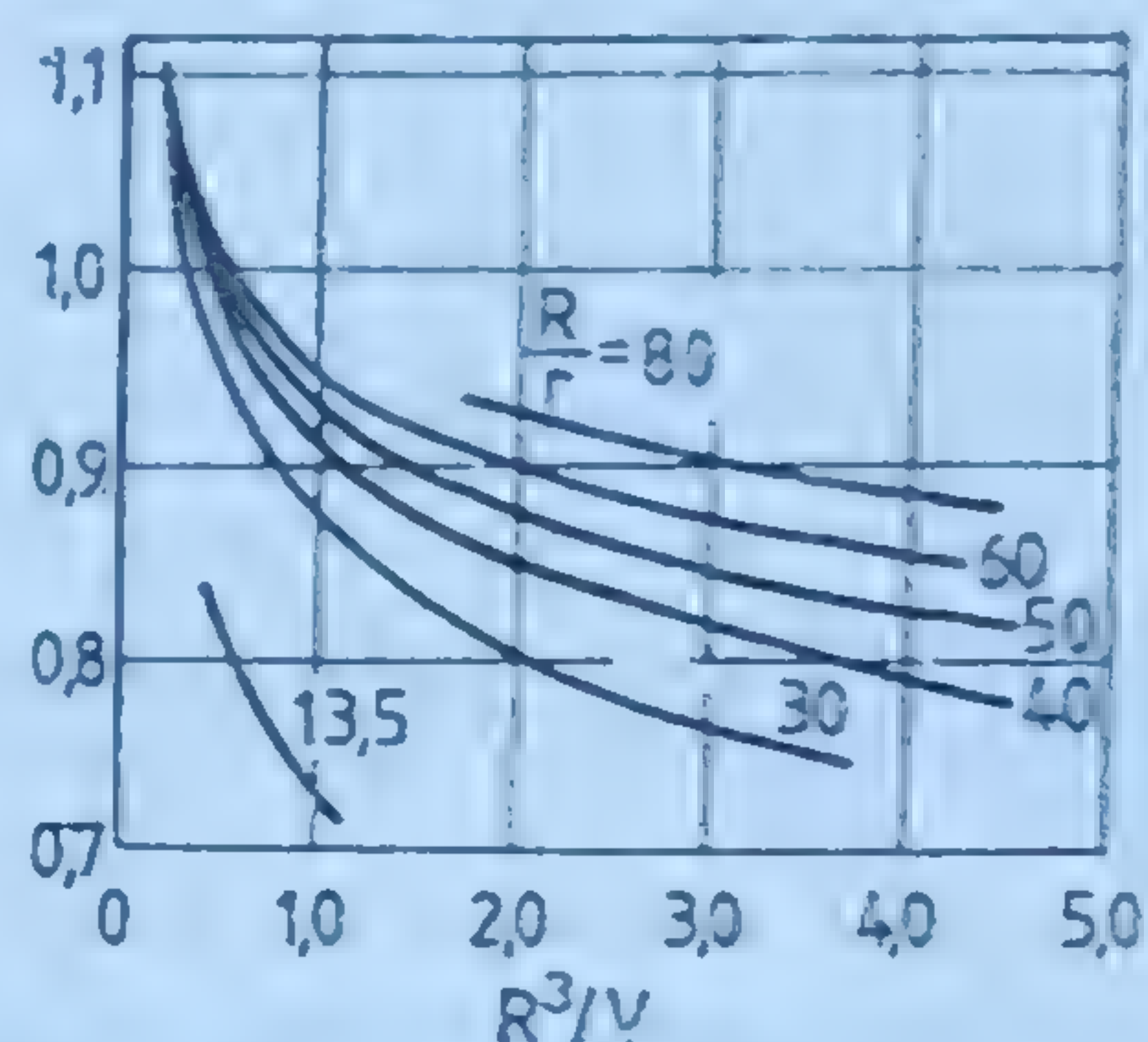


Fig. 3. Factorii de corecție f pentru metoda inelului.

Teoria metodei inelului (Freud, B. B., Freud, H. Z.) arată că valorile f calculate sînt în acord cu cele empirice în cadrul preciziei experimentale de 0,25%. Metoda du Noüy, este o metodă rapidă și permite măsurarea tensiunii superficiale a lichidelor pure cu o bună precizie, cu condiția să se aplice corecțiile amintite. Se utilizează, de asemenea, la studiul soluțiilor de surfactanți. În această situație, dacă adsorbția surfactanților pe inelul de platină modifică caracteristicile lui de umectare, se poate utiliza un inel de teflon sau polietenă.

Bibl.: Du Noüy, L., *Surface Equilibria of Organic and Biological Colloids Chem. Catalog*, New York, 1926; *Science*, **69**, 251 (1929); Harkins, W. D., Jordan, H. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1751 (1930); Freud, B. B., Freud, H. Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1772 (1930); Rees, T., *Introduction à la Chimie-Physique des Surfaces*, Dunod, Paris, 1952, p. 173; Padday, J. F., *Surface and Colloid Science* (Matijevic, E., edit.), vol. 1, Wiley, New York, 1969, p. 129–131; Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, third ed., Wiley, New York, 1976, p. 21–23.

DUPLEX, FILME ~, filme lichide, polimoleculare, subțiri, care se formează în prima fază a etalării unei lentile de ulei (U) nemiscibil, pe suprafața apă (A)/vapori (V) (v. Coeficient de etalare).

Comportamentul deosebit al filmelor duplex (D) se datorează faptului că acestea sînt totuși suficient de groase pentru a avea cele două interfețe proprii — apă/film (AD) și film/vapori (DV) — independente, adică fiecare interfață a lui D să păstreze energia liberă superficială, caracteristică fazelor de volum implicate, și anume: σ_{VA} și, respectiv, σ_{VD} . Energia liberă totală (F_D) a unității de arie a filmului duplex (Harkins) este dată de relația (Harkins):

$$F_D = \sigma_{VD} + \sigma_{VA} \quad (1)$$

unde σ reprezintă tensiunea superficială pentru un anume tip de interfață i , indicată prin indicele inferior. Pentru a discuta fenomenul de etalare în filme duplex (cunoscut sub denumirea de etalare duplex) în termeni numerici, se utilizează noțiunea de coeficient de etalare (S ; Harkins) numit uneori și tensiune de etalare (Aveyard și Haydon):

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, p} \quad (2)$$

Conform relației (2), S reprezintă descreșterea energiei libere F a sistemului cu creșterea ariei (A) a filmului duplex, care are loc concomitent cu descreșterea în aria interfeței apă pură/vapori (AV). Coeficientul de etalare (C , de c.) este definit de expresia (Harkins):

$$S = \sigma_{AV} - (\sigma_{VD} + \sigma_{VA}) \quad (3)$$

unde σ_i are semnificația cunoscută. Este necesar însă să se facă o distincție între coeficientul de etalare inițială (S), intermediară (S' : denumit de Harkins și coeficient de etalare semi-inițială) și finală (S''), ținând cont de solubilitatea reciprocă a fazelor U și A în studiu. În momentul inițial al etalării, fazele A și U sînt pure și coeficientul de etalare inițială este dat de relația (3). În momentul în care faza U devine saturată în A (noua fază se va nota U'), acesta devine coeficient de etalare intermediară dat de relația:

$$S' = \sigma_{AV} - (\sigma_{U'V} + \sigma_{U'A}) \quad (4)$$

Coeficientul de etalare finală se referă la situația cînd și faza A devine saturată în U , rezultînd astfel faza A' . În această stare finală se obține:

$$S'' = \sigma_{A'V} - (\sigma_{U'V} + \sigma_{U'A'}) \quad (5)$$

Valorile S și S' sînt apropiate și valoarea S se modifică rapid la valoarea S' . Valorile pozitive ale coeficientului de etalare indică etalarea spontană a lentilei de ulei (fig. 1) sub formă

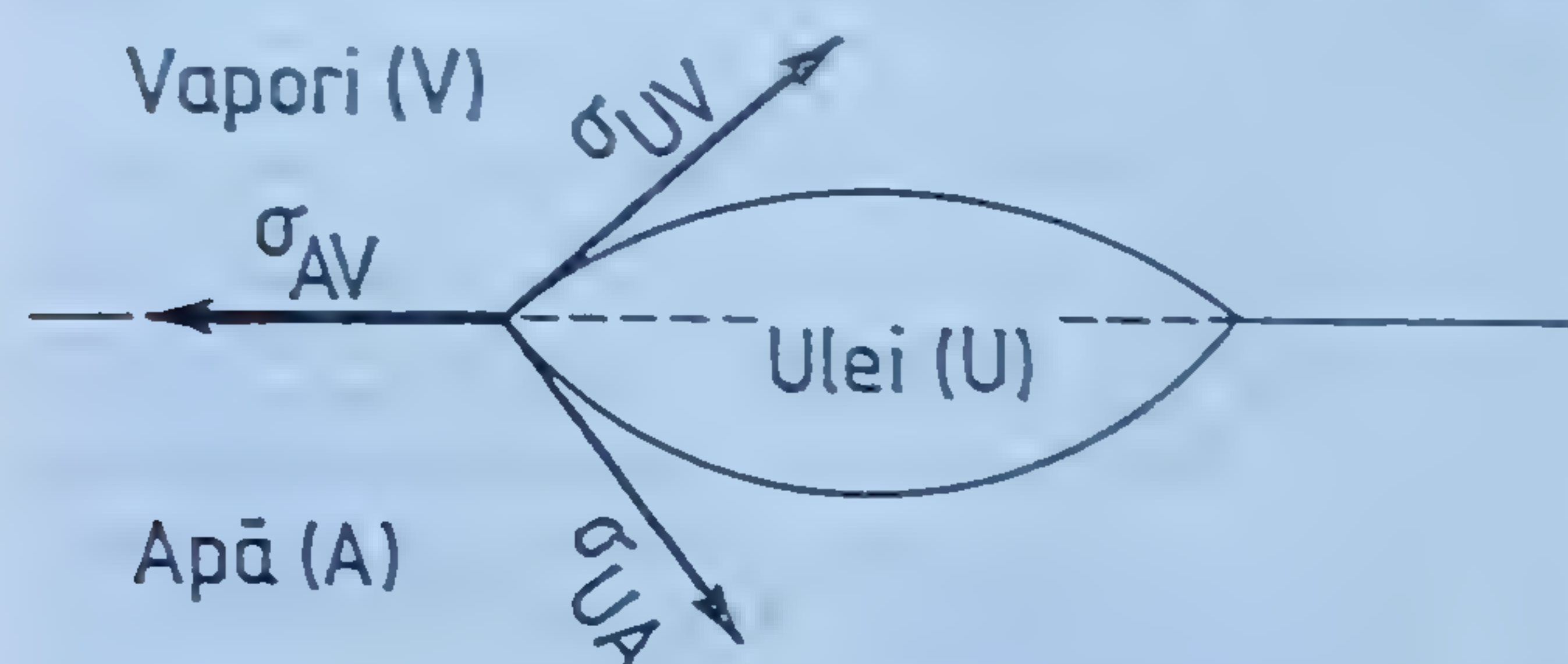


Fig. 1. O lentilă de ulei nemiscibil plasată pe suprafața apei pure.

de film duplex, pe cînd cele negative arată persistența lentilei non-etilabile sau etalarea directă a lentilei în film monomolecular, numit *monostrat* (M) sau *film non-duplex*, fapte ce rezultă din rațiuni termodinamice (fig. 2). În fig. 2, interfața AV este considerată nivelul de energie liberă $F_0 = 72,8 \text{ mJ/m}^2$ (sau erg/cm^2). Orice ulei care prin etalare ($v. S$ și S') reduce acest nivel de energie liberă va forma cel puțin în prima fază a etalării un film duplex (D). Filmul duplex este redat pe diagramă prin două linii orizontale și, în conformitate cu expresiile (3) și (4), prezintă două nivele de energie liberă apropiate; limita inferioară (F_D') reprezintă:

$$F_D' = F_0 - S' = \sigma_{U'V} + \sigma_{U'A} \quad (6)$$

și limita superioară (F_D'') este:

$$F_D'' = F_0 - S = \sigma_{UV} + \sigma_{UA} \quad (7)$$

Ținînd cont de valorile S și S' , din fig. 2, se constată că atît benzenul uscat, cît și cel umed se etalează pe suprafața apei pure formînd un film duplex (D). Deoarece valoarea S'' este negativă, starea finală a lui D devine nefavorabilă, iar D se transformă într-un monostrat (M) în echilibru cu lentila de ulei. O analiză a valorilor numerice ale coeficientului de etalare arată că descreșterea totală a energiei libere superficiale (ΔF) a apei este:

$$|\Delta F| = S' - S'' \quad (8)$$

Ținînd cont de expresiile (4) și (5), relația (8) devine:

$$S' - S'' = \sigma_{AV} - \sigma_{A'V} = \pi \quad (9)$$

Conform ecuației (9), diferența dintre coeficienții de etalare intermediară și finală este chiar presiunea de echilibru (π) a filmului monomolecular (M), în echilibru cu lentila de ulei

rămasă în exces. Din fig. 2 se constată că filmele duplex (D) proced de obicei etalarea de echilibru, numită și etalare *monostrat*, și se descompun în timp în filme *monomoleculare* (*non-duplex*) și straturi de lichid ordinar (L) care reformează lentila. Din punct de vedere al etalării duplex, lichidele se

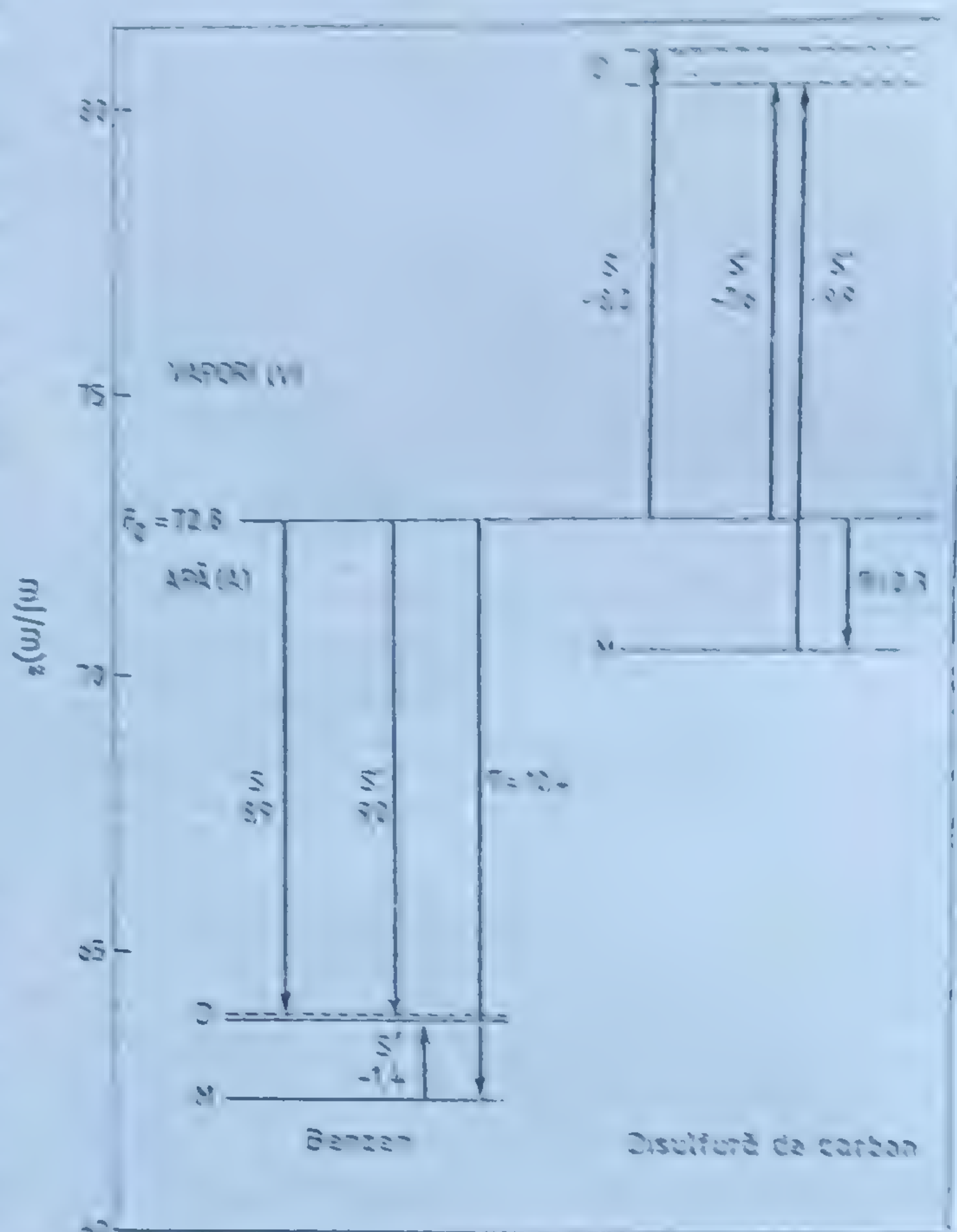


Fig. 2. Diagrama de energie liberă pentru etalarea filmelor duplex (D) și a monostraturilor (M) pe suprafața apei la 20°C (Harkins). Cifrele de lângă săgeți dau valoarea numerică a parametrilor înscrși în diagramă.

împart în două categorii: (1) lichide pentru care $F_D' < F_0$ ($v.$ benzenul, fig. 2) și (2) lichide care au $F_D' > F_0$ ($v.$ disulfura de carbon, fig. 2). Prima categorie de lichide se etalează spontan în filme duplex pe o suprafață lichidă dată (F_0), dar sînt totdeauna instabile cu privire la formarea unui monostrat și o lentilă, deoarece nivelul de energie liberă pentru monostrat (F_M) este $F_M < F_D'$. Pentru cea de a doua categorie de lichide nu se obțin filme duplex; dacă însă F_M dat de expresia:

$$F_M = F_0 - \pi \quad (10)$$

satisface relația $F_M < F_0$, atunci substanța respectivă se etalează spontan, direct sub formă de M (etalare *monostrat*). De menționat că apa nu se etalează în filme duplex pe un ulei, dar apa și toate lichidele organice se etalează în filme duplex pe mercur. Filmele duplex au fost observate, de asemenea, la adsorbția și etalarea lichidelor pe solide. Este de semnalat că filmele duplex pe suport solid sînt stabile, pe cînd un astfel de film duplex pe o suprafață lichidă este, în general, instabil. Modelul de film duplex se folosește uneori la interpretarea comportamentului unor menostraturi de surfactanți

unde σ_1 are semnificația cunoscută. Este necesar însă să se facă o distincție între coeficientul de etalare inițială (S), intermediară (S' ; denumit de Harkins și coeficient de etalare semi-inițială) și finală (S''), ținând cont de solubilitatea reciprocă a fazelor U și A în studiu. În momentul inițial al etalării, fazele A și U sînt pure și coeficientul de etalare inițială este dat de relația (3). În momentul în care faza U devine saturată în A (noua fază se va nota U'), acesta devine coeficient de etalare intermediară dat de relația:

$$S' = \sigma_{AV} - (\sigma_{U'V} + \sigma_{U'A}) \quad (4)$$

Coeficientul de etalare finală se referă la situația cînd și faza A devine saturată în U , rezultînd astfel faza A' . În această stare finală se obține:

$$S'' = \sigma_{A'V} - (\sigma_{U'V} + \sigma_{U'A'}) \quad (5)$$

Valorile S și S' sînt apropiate și valoarea S se modifică rapid la valoarea S' . Valorile pozitive ale coeficientului de etalare indică etalarea spontană a lentilei de ulei (fig. 1) sub formă

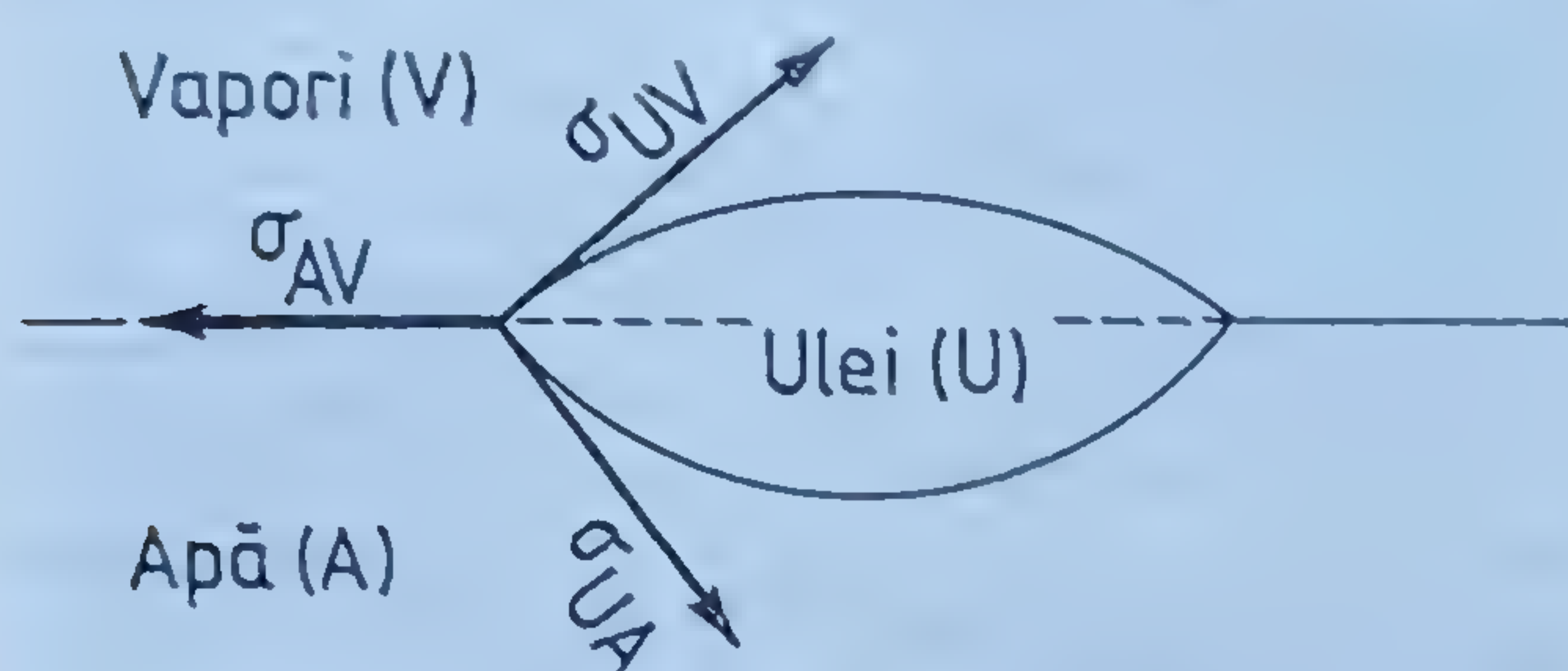


Fig. 1. O lentilă de ulei nemiscibil plasată pe suprafața apei pure.

de film duplex, pe cînd cele negative arată persistența lentilei non-etilabile sau etalarea directă a lentilei în film monomolecular, numit *monostrat* (M) sau *film non-duplex*, fapte ce rezultă din rațiuni termodinamice (fig. 2). În fig. 2, interfața AV este considerată nivelul de energie liberă $F_0 = 72,8$ mJ/m² (sau erg/cm²). Orice ulei care prin etalare (v. S și S') reduce acest nivel de energie liberă va forma cel puțin în prima fază a etalării un film duplex (D). Filmul duplex este redat pe diagramă prin două linii orizontale și, în conformitate cu expresiile (3) și (4), prezintă două nivele de energie liberă apropiate; limita inferioară (F_D') reprezintă:

$$F_D' = F_0 - S' = \sigma_{U'V} + \sigma_{U'A} \quad (6)$$

și limita superioară (F_D'') este:

$$F_D'' = F_0 - S = \sigma_{UV} + \sigma_{UA} \quad (7)$$

Ținînd cont de valorile S și S' , din fig. 2, se constată că atât benzenul uscat, cît și cel umed se etalează pe suprafața apei pure formînd un film duplex (D). Deoarece valoarea S'' este negativă, starea finală a lui D devine nefavorabilă, iar D se transformă într-un monostrat (M) în echilibru cu lentila de ulei. O analiză a valorilor numerice ale coeficientului de etalare arată că descreșterea totală a energiei libere superficiale (ΔF) a apei este:

$$|\Delta F| = S' - S'' \quad (8)$$

Ținînd cont de expresiile (4) și (5), relația (8) devine:

$$S' - S'' = \sigma_{AV} - \sigma_{A'V} = \pi \quad (9)$$

Conform ecuației (9), diferența dintre coeficienții de etalare intermediară și finală este chiar presiunea de echilibru (π) a filmului monomolecular (M), în echilibru cu lentila de ulei

rămasă în exces. Din fig. 2 se constată că filmele duplex (D) preced de obicei etalarea de echilibru, numită și *etalare monostrat*, și se descompun în timp în filme monomoleculare (*non-duplex*) și straturi de lichid ordinar (U) care reformează lentila. Din punct de vedere al etalării duplex, lichidele se

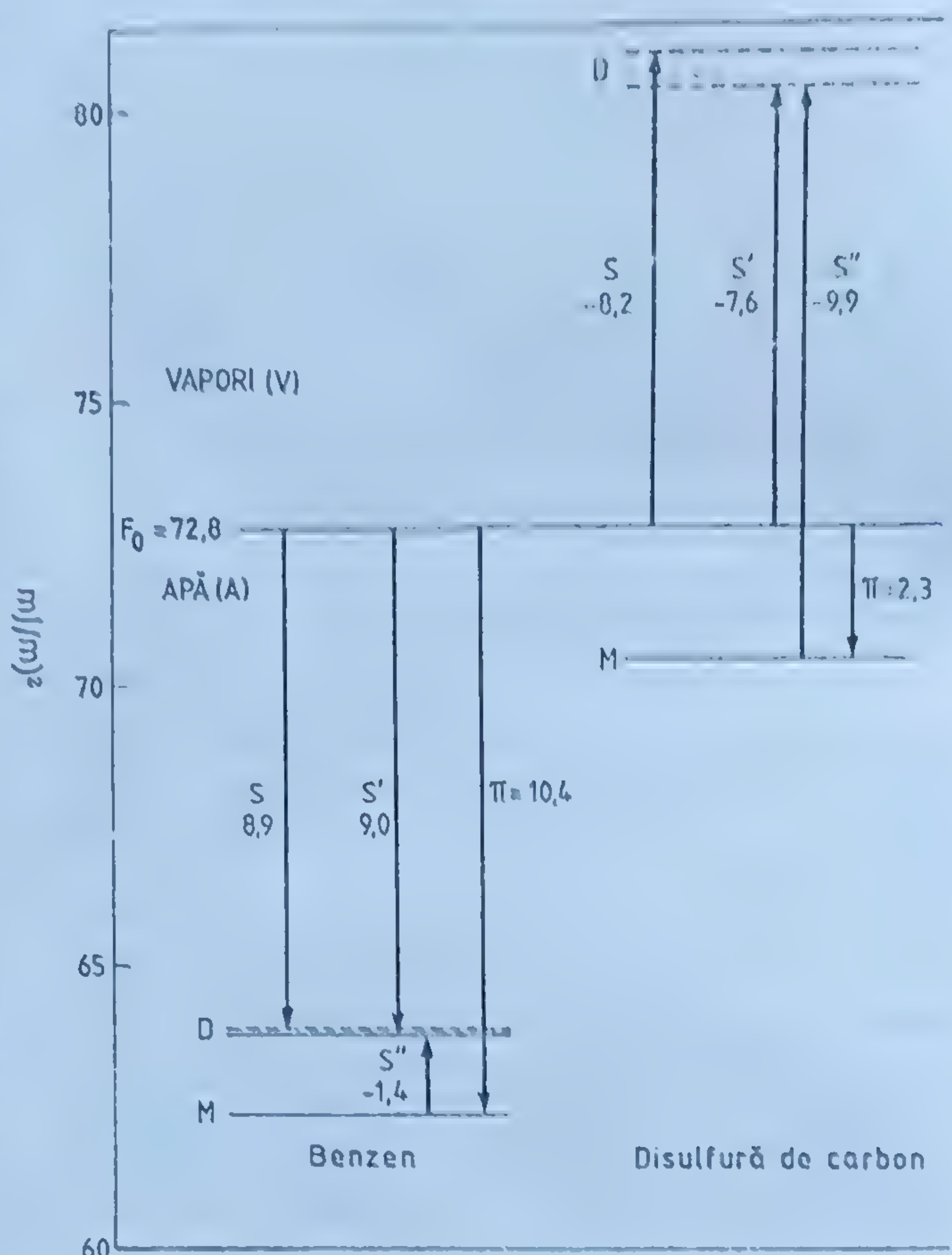


Fig. 2. Diagrama de energie liberă pentru etalarea filmelor duplex (D) și a monostraturilor (M) pe suprafața apei la 20°C (Harkins). Cifrele de lângă săgeți dau valoarea numerică a parametrilor înscrși în diagramă.

împart în două categorii: (1) lichide pentru care $F_D' < F_0$ (v. benzenul, fig. 2) și (2) lichide care au $F_D' > F_0$ (v. disulfura de carbon, fig. 2). Prima categorie de lichide se etalează spontan în filme duplex pe o suprafață lichidă dată (F_0), dar sînt totdeauna instabile cu privire la formarea unui monostrat și o lentilă, deoarece nivelul de energie liberă pentru monostrat (F_M) este $F_M < F_D'$. Pentru cea de a doua categorie de lichide nu se obțin filme duplex; dacă însă F_M dat de expresia:

$$F_M = F_0 - \pi \quad (10)$$

satisfacă relația $F_M < F_0$, atunci substanța respectivă se etalează spontan, direct sub formă de M (etalare monostrat). De menționat că apa nu se etalează în filme duplex pe un ulei, dar apa și toate lichidele organice se etalează în filme duplex pe mercur. Filmele duplex au fost observate, de asemenea, la adsorbția și etalarea lichidelor pe solide. Este de semnalat că filmele duplex pe suport solid sînt stabile, pe cînd un astfel de film duplex pe o suprafață lichidă este, în general, instabil. Modelul de film duplex se folosește uneori la interpretarea comportamentului unor monostraturi de surfactanți

la interfața aer/apă, asimilând lanțurile de hidrocarbură ale moleculelor de surfactant aflate în faza aer cu un strat U și considerând că grupele polare ale moleculelor de surfactant formează o soluție superficială cu moleculele subfazei apoase.

Bibl.: Harkins, W. D., *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952, p. 94–105; Tilenschi, S., *Chimie coloidală*, Ed. Tehnică, București, 1964, p. 220, 246; Aveyard, R., Haydon, D. A., *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, University Press, Cambridge, 1973, p. 75–76; Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, third ed., Butterworths, London, 1980, p. 88–90.

DUPRĂ, ECUAȚIA~, ecuație ce exprimă cantitativ stabilirea echilibrului termodinamic între tensiunile superficiale γ_{SG} , γ_{LG} , γ_{SL} , cu punctul de contact P , ale celor trei faze: solid, lichid, gaz.



Fig. 1.

Unghiul θ se definește ca unghi de contact. Ecuația intervine într-o serie de fenomene interfaciale, cum sînt, de exemplu, udarea și adeziunea, importante pentru anumite domenii practice, ca flotarea minereurilor și industria textilă.

DURABILITATE (a polimerilor), intervalul de timp din momentul aplicării unei sarcini și pînă la distrugerea corpului construit din material polimer. D. este o caracteristică fundamentală aferentă comportării materialelor în cîmpul forțelor mecanice. Studiarea multilaterală a dependenței d. de condițiile de testare (mărimea și tipul solicitării σ , regimul de solicitare, temperatura T , caracteristicile mediului și altele) furnizează informații importante asupra naturii fizice a distrucției și, implicit, asupra naturii proprietăților de rezistență ale corpurilor solide. Importanța d. trebuie considerată sub două aspecte principale: pentru scopuri aplicative imediate, în calculele ingineresti, este necesar să se cunoască relațiile care exprimă comportarea materialelor polimerice în timp, în diferite regimuri de temperatură, de solicitare mecanică, de acțiune chimică a mediului etc., chiar sub forma unor ecuații empirice, pentru care nu este indispensabilă cunoașterea sensului fizic; pentru cunoașterea aprofundată a fenomenului fizic al distrucției polimerilor, a fenomenelor responsabile la nivel microscopic pentru proprietățile de rezistență și, de aici, la jalonarea căilor pe care, principial, se pot ameliora aceste proprietăți în tendința apropierei de caracteristicile teoretice. Fenomenul distrucției unui corp sub acțiunea unei sarcini constante, după un anumit timp, se numește, de obicei, *obosire statică* sau *distrucție lentă*. Dependența d. de solicitare și temperatură se mai numește *dependență de timp a rezistenței*, *dependență de temperatură-timp a rezistenței*, *rezistență de durată*. Dependența rezistenței de durată aplicării sarcinii este caracteristică pentru toate materialele, iar pentru polimeri, de regulă, se manifestă evident chiar în domeniul de temperatură apropiat de temperatura camerei. Cercetarea dependenței de temperatură-timp a numeroase tipuri de materiale (metale, cristale ionice, sticle anorganice, polimeri organici) a condus la stabilirea unei legi comune pentru toate corpurile solide, care corelează d. τ cu sarcina aplicată σ și temperatura T . Dependența d. de solicitare la temperatura camerei urmează o lege exponențială

$$\tau = A \cdot e^{-\alpha \sigma} \quad (1)$$

unde A și α sînt constante pentru polimerul dat (la starea dată) și la temperatura stabilită. În coordonate semilogaritmice, dependența $\lg \tau - \sigma$ corespunde unei drepte (fig. 1).

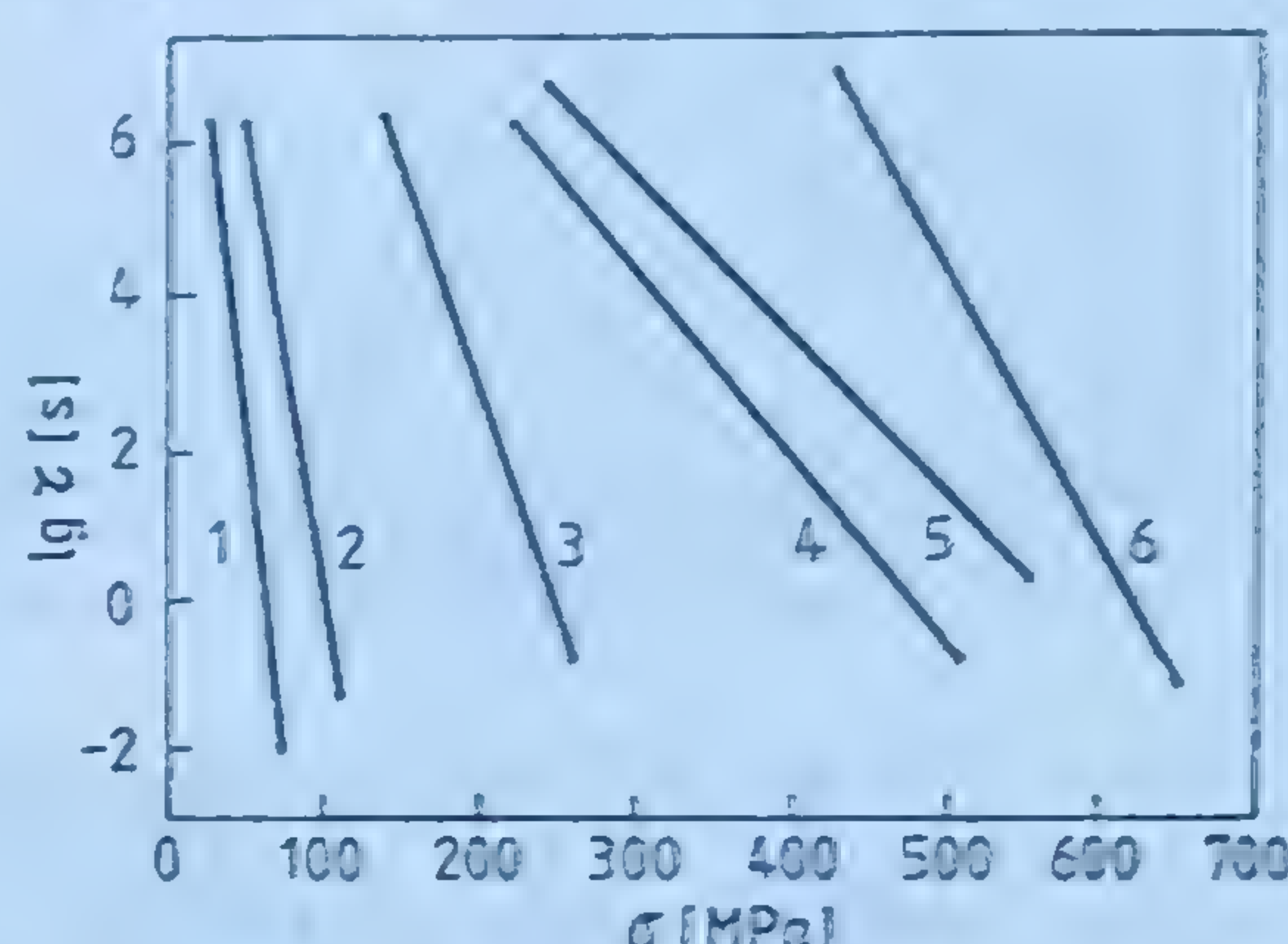


Fig. 1. Dependența durabilității unor polimeri de efort, la temperatura camerei:

1 — poli(metacrilat de metil), neorientat; 2 — polistiren; 3 — poli(clorură de vinil), fibră etirată; 4 — viscoză, fibră etirată; 5 — poli(capramidă), fibră etirată; 6 — polipropenă, fibră etirată.

În domeniul solicitărilor mici ($\sigma \rightarrow 0$) relația (1) nu se verifică; într-o reprezentare care însă nu este unanim acceptată, reprezentarea $\lg \tau - \sigma$ tinde asimptotic la o dreaptă paralelă cu ordonata și situată față de aceasta la o distanță denumită *sarcină nepericuloasă*. Pentru același polimer, funcția $\tau(\sigma)$ la o serie de temperaturi constante formează în coordonate semilogaritmice o familie de drepte concurente în același punct (pol; determinat prin extrapolare) corespunzător la $\lg \tau_0 \approx -13$ (fig. 2, a). Transpunerea datelor din fig. 2, a în coordonate $\lg \tau - T^{-1}$ permite evidențierea aspectului dependenței de temperatură (fig. 2, b); în această reprezentare se obține o altă familie de drepte avînd un punct de concurență (pol) pe axa ordonatelor ($T^{-1} = 0$) la nivelul $\lg \tau_0 = -13$. Din pantele acestor drepte se calculează energia de activare cu relația

$$U(\sigma) = 2,3 k \frac{\Delta \lg \tau}{\Delta T^{-1}} \quad (2)$$

unde k este constanta lui Boltzmann. Valorile obținute permit reprezentarea funcției $U(\sigma)$ (fig. 2, c) prin a cărei extrapolare la efort nul ($\sigma = 0$) se determină U_0 și se găsește expresia analitică de forma:

$$U(\sigma) = U_0 - \gamma \sigma \quad (3)$$

unde γ este coeficientul ce caracterizează gradul de scădere a energiei de activare inițiale (U_0) prin aplicarea sarcinii. În acest fel se ajunge la relația generală a d., cunoscută și sub denumirea de *ecuația Jurkov* sau *Jurkov-Bueche*:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U(\sigma)}{kT}} = \tau_0 \cdot e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}} \quad (4)$$

care a fost verificată pentru numeroși polimeri și pentru alte corpuri solide. Studiul sistematic al d. unor materiale dintre cele mai diferite ca structură și proprietăți, determinarea valorilor corespunzătoare pentru τ_0 , U_0 și γ au permis să se dezvolte noi reprezentări asupra naturii distrucției materialelor solide — *concepția cinetică a distrucției* —, și, plecînd de la aceasta, s-a dezvoltat *teoria termofluctuantă a distrucției*. Verificarea experimentală, pentru un număr foarte mare de materiale, a faptului că distrucția este un fenomen dependent de timp, a condus la concluzia că reprezentarea anterioară asupra distrucției ca fenomen critic, ce are loc la aplicarea unei sarcini de mărime critică (limită), nu reflectă natura reală a

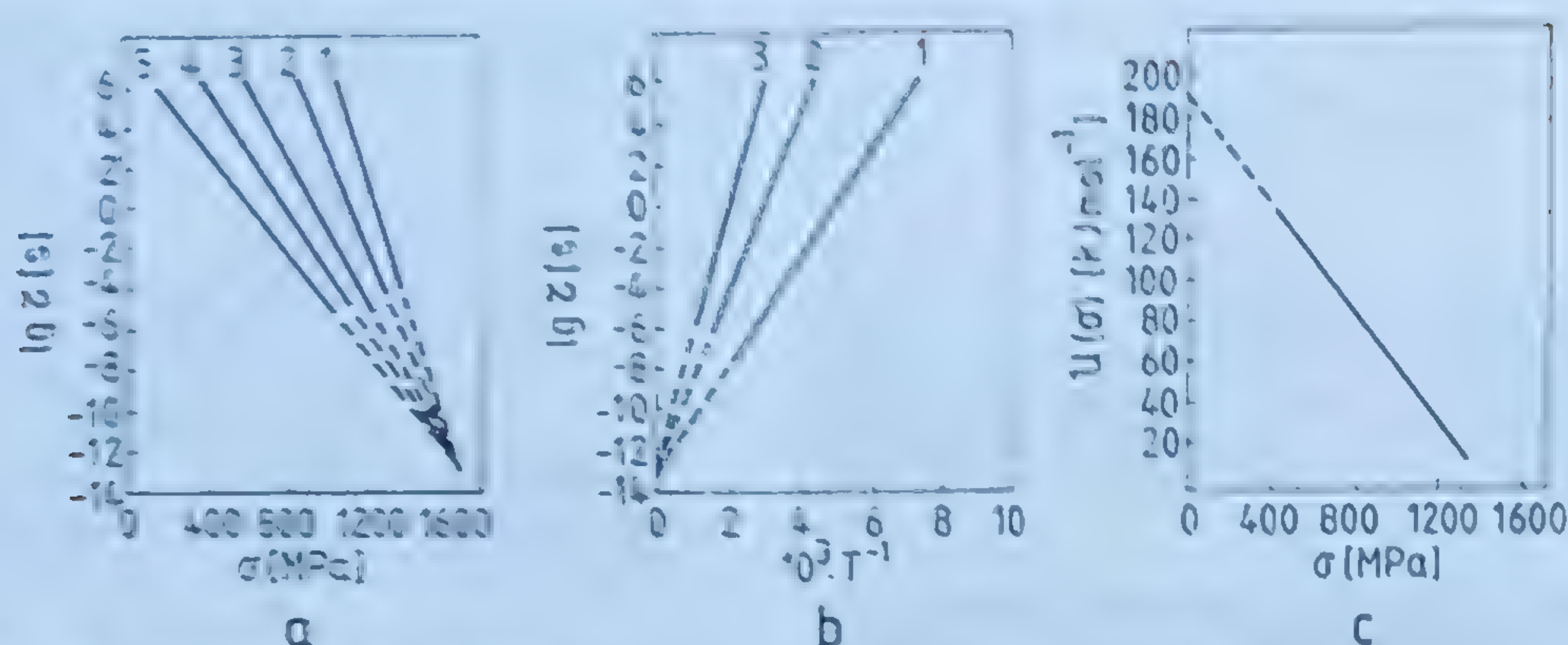


Fig. 2. Durabilitatea unor fibre de poli(caproamidă) etirate, la diferite temperaturi: a — relația efort-timp la diferite temperaturi: 1 — minus 110°C; 2 — minus 60°C; 3 — 15°C; 4 — 80°C; 5 — 130°C; b — relația durabilității cu temperatura la diferite valori ale efortului: 1 — 1200 MPa; 2 — 900 MPa; 3 — 600 MPa; c — dependența energiei de activare a procesului de distrucție de efort.

fenomenului. În noua accepțiune, distrucția trebuie privită ca un proces care se dezvoltă în corpul solid începând din momentul aplicării sarcinii, prin acumularea de defecte în tot intervalul de timp („viața”) până la distrugerea sa (mecanică); faptul că, cu creșterea temperaturii, panta dreptei $\lg \tau - \sigma$ devine mai mică, poate conduce la considerarea existenței unei valori limită (prag) a sarcinii aplicabile corpului respectiv, așa cum se postula în teoriile anterioare ale rezistenței materialelor. Analiza sensului fizic al ec. (4) duce mai departe reprezentarea asupra naturii distrucției. Valoarea factorului preexponențial τ_0 pentru cele mai diferite materiale se situează în domeniul $10^{-12} - 10^{-13}$ s; extrapolarea foarte depărtată de domeniul datelor experimentale nu permite evaluarea decît cu precizia de 1–2 ordine de mărime și, din acest motiv, dependența de sarcină și temperatură a factorului preexponențial, deși previzibilă pe baza reprezentărilor teoretice generale, nu poate fi pusă în evidență. Valoarea U_0 pentru diferite materiale, inclusiv polimeri, s-a dovedit apropiată de valoarea energiei legăturilor interatomice în fază solidă. La modificarea structurii corpului solid polimer fără modificarea compoziției chimice (prin modificarea masei moleculare, gradului de ordonare supermoleculară prin orientare sau cristalizare, prin modificarea tipului și proporției de

plastifiant) s-a constatat experimental că valorile τ_0 și U_0 nu suferă modificări esențiale pe cînd coeficientul γ se modifică în mod semnificativ (tabelul 1). Forma ec. (4) și volumul mare de date experimentale acumulate pentru valorile coeficienților τ_0 , U_0 și γ au contribuit la fundamentarea teoriei cinetice a distrucției corpurilor solide. Ec. (4) permite evidențierea relației între distrucția corpurilor solide (inclusiv polimeri) și oscilația termică a atomilor; ea prezintă și similitudine formală cu ecuația lui Frenkel pentru timpul mediu între fluctuații succesive ale energiei E_{fl} pentru același atom:

$$\tau_{fl} \approx \tau_0 \cdot e^{\frac{E_{fl}}{kT}} \quad (5)$$

unde $\tau_0 \approx 10^{-13}$ s este perioada medie a vibrației termice proprii a atomilor în fază condensată. În această reprezentare, sarcina exterioară σ se distribuie asupra legăturilor interatomice, reducînd într-o anumită măsură forța legăturilor interatomice și micșorînd bariera de potențial corespunzătoare scindării legăturilor, de la U_0 la $U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma$. În momentul cînd, prin fluctuația energiei, se realizează condiția $E_{fl} = U(\sigma)$ are loc scindarea legăturii interatomice; fiecare act

Tabelul 1

Valorile energiei de activare U_0 și coeficientul γ pentru unli polimeri avînd structuri chimice, mase molare, grade de ordonare și conținuturi de plastifianți diferite

Polimeri	U_0 kJ · mol ⁻¹	γ	
		kJ · (mol · MPa) ⁻¹	cm ³ × 10 ⁻²³
Polipropenă orientată	230	0,27	45
Poli(clorură de vinil) orientată	150	0,31	53
Poli(acrilonitril)			
— slab etirat	200	0,31	53
— etirat	200	0,25	41
Poli(caproamidă)			
— neorientată, masa mol. 14700	190	0,76	128
— înalt etirată, masa mol. 14700	190	0,12	20
— înalt etirată, masa mol. 34000	190	0,52	87
Celuloză regenerată			
— etirată, uscată	170	0,16	27
— etirată, umedă	170	0,24	40

elementar de scindare poate fi, însă, destul de complex con-
stind din reacții succesive, modificări de conformație sau de
configurație a catenelor macromoleculare etc. Astfel de fluctua-
ții care conduc la scindarea de legături încep să apară imediat
după aplicarea sarcinii și, pe o durată de timp comparabilă
cu τ_{II} , are loc scindarea majorității legăturilor interatomice
într-o anumită secțiune a corpului solid, ceea ce conduce la
concluzia că d. este comensurabilă cu τ_{II} . Această constituie
o reprezentare sever simplificată a distrucției termofluctuante
a polimerilor, dar ea păstrează caracteristicile esențiale ale
fenomenului și permite încadrarea lui în categoria fenomenelor
termoactivate, cum sînt termodistrucția, difuzia și altele.
În cadrul teoriei termofluctuante a distrucției se schimbă
reprezentarea asupra bilanțului energetic al procesului: re-
ducerea barierei inițiale U_0 cu mărirea $\gamma\sigma$ arată că lucrul
forței exterioare reprezintă numai o parte (mică) din totalul
lucrului necesar, cealaltă parte fiind furnizată de fluctua-
ția energetică, adică acțiunea mecanică determină orientarea
procesului spre distrucție, dar procesul decurge în principal
pe seama rezervei de energie cinetică internă a corpului solid.
Dacă acțiunile mecanice i-ar fi supus un corp ideal (ceea ce pen-
tru un polimer ar corespunde cu o structură ideal orientată,
solicitată în lungul axei de orientare), sarcina exterioară s-ar
repartiza uniform asupra tuturor catenelor din secțiunea
respectivă, flecărele revenindu-i o forță $f = \sigma S_M$ (S_M — sec-
țiunea transversală a catenelor macromoleculare). Lucrul me-
canic efectuat de această forță poate fi evaluat ca fiind
 $\Delta U \approx f \Delta l = S_M \Delta l \sigma$; alungirea necesară pentru scindarea
legăturii, Δl , este de ordinul dimensiunii atomice, deci $S_M \Delta l \approx$
 $\approx V_a$, un volum de ordinul volumului atomic. De aici rezultă
că $\Delta U \approx V_a \cdot \sigma$ și el va corespunde valorii $\gamma\sigma$ din ec. (3)
deoarece exprimă lucrul efectuat de forța exterioară pentru
ruperea legăturii interatomice. Coeficientul γ pentru un corp
ideal ar fi $\sim 10^{-23} \text{ cm}^3$ și un astfel de corp ar trebui să pre-
zinte nivelul teoretic al rezistenței mecanice. În realitate (v.
tabelul 1), valoarea acestui coeficient diferă mult față de
valoarea teoretică ($\gamma \gg 10^{-23} \text{ cm}^3$), diferă de la polimer la poli-
mer și chiar pentru același polimer, ceea ce poate semnifica
existența unor importanți concentratori de eforturi în struc-
tura materialului, în zona cărora procesul distructiv decurge
mai intens și raportul γ/V_a poate fi considerat ca un coefi-
cient de concentrare a efortului. Deoarece coeficienții τ_0
și U_0 în ec. (4), ce redă procesul macroscopic de rupere, sînt
aceiași și în ecuația corespunzătoare microprocesului (actul
elementar), rezultă că la trecerea la scară coeficientul γ con-
stituie un factor ce integrează influențele modificatoare. De
aceia, la orice modificări ale regimului și condițiilor de solici-
tare ale stării polimerului etc., este de așteptat să apară,
în primul rînd, modificări ale lui γ , pe cînd τ_0 și U_0 ar tre-
bui să rămîină nemodificate. Acest mod de abordare a proble-
mei constituie o utilă ipoteză de lucru a cărei verificare a
fost urmărită în numeroase investigații experimentale. Lu-
crări teoretice, în număr important, se ocupă de dezvoltarea
teoriei termofluctuante a distrucției mecanice a polimerilor
acordînd pondere diferită contribuției legăturilor din interiorul
catenelor macromoleculare și acțiunilor intermoleculare,
urmărind corelarea fenomenelor de relaxare și de deformare
în ansamblul procesului de distrucție, fără să se fi ajuns, pînă
în prezent, la o elaborare teoretică suficient de dezvoltată
și care să se bazeze de acceptare evasi-unanimitate. Toate teo-
riile propuse se bazează pe conceptul termofluctuației și ajung
la expresii ale d. funcție de sollicitarea mecanică și de tem-
peratură, deși unele dintre ele acordă semnificații diferite
pentru U_0 și γ . Trecînd de la teste de laborator la condiții
de exploatare trebuie să se ia în considerare schimbarea regi-
mului de sollicitare mecanică, regimului de temperatură și
altele și, în legătură cu aceasta, s-a presupus că are loc o
schimbare a mecanismului procesului, dar, în cele mai multe
cazuri, nu este vorba de o modificare a procesului în ansam-
blul său, ci de modificarea stadiului limitativ de d. De ase-
menea, multe cercetări nu fost consacrate abaterilor obser-

vate experimental față de ec. (4): forma curbilinie a depen-
denței $\lg \tau - \sigma$ (caracteristică pentru polimeri în stare înalt
elastică), diferite forme de schimbare a pantei (îngîiere)
reprezentărilor $\lg \tau - \sigma$ și așa-numitul efect de deplasare a
polului. Toate aceste abateri pot fi, în principiu, corelate cu
diferite modificări ale coeficientului γ , adică cu modificări ale
structurii intime a materialului pe parcursul testării, modifi-
cări semnificative ale structurii determinate de deformări
plastice sau elastice mari, alte modificări structurale, modifi-
carea mobilității unor segmente de catenă sau ale unor grupe
laterale de pe catena principală. Există însă și cercetători
care propun explicarea fenomenelor observate prin modifi-
cări ale lui τ_0 și U_0 . Pentru descrierea comportării materia-
lelor în stare înalt elastică s-a verificat în multe cazuri aplica-
bilitatea ecuației lui Bartenev, de forma:

$$\tau = B \sigma^{-n} \cdot e^{\frac{U_0}{kT}} \quad (6)$$

unde coeficienții B , n și U_0 sînt constante independente de
 σ și T . S-au făcut încercări de a aduce ec. (6) la forma (4)
prin introducerea unor dependențe ale lui γ de σ , T și de
deformare. Schimbările de pantă din reprezentările $\lg \tau - \sigma$
sînt explicate prin modificarea coeficientului γ determinată
de schimbarea mobilității segmentelor de catenă și a unor
substituenți de pe catenă. Modelarea procesului distrucției
polimerilor pe baza unui mecanism radicalic înălțat include
următoarele stadii elementare: 1) inițierea lanșului de reacție
prin scindare omolitică a catenelor tensionate a polimerului
 P_n cu formarea unor macroradicali terminali R_p ; 2) depoli-
merizarea macroradicalului R_p prin scindare de monomer;
3) transfer de lanț de reacție între polimerul P_n și macroradi-
calul R_p cu formarea de macroradicali secundari R_s , avînd
electronul neîmperecheat undeva de-a lungul catenei; 4)
scindarea macroradicalilor R_s tensionați cu formarea de noi
macroradicali terminali R_p și (macro)molecule conținînd o
dublă legătură terminală; 5) transformarea R_s în R_p prin
migrarea valenței libere, migrare frînată de tensionarea cate-
nei; 6) întreruperea lanșului de reacție prin reacții de recom-
binare sau disproporționare. Analiza ecuațiilor cinetice cores-
punzătoare utilizînd metoda concentrațiilor evasi-staționare
a arătat că, în funcție de parametrii ecuațiilor cinetice se pot
distinge trei domenii ale valorilor efortului (regimurile de
sollicitare I, II, III) în limitele cărora $\tau(\sigma, T)$ urmează ec. (4),
dar cu valori diferite pentru U_0 , τ_0 și γ pentru fiecare domeniu;
fiecare dintre acești parametri rezultă sub forma unor expresii
matematice care includ parametrii cinetici ai actelor elemen-
tare (tabelul 2). Aceasta poate fi o altă explicație pentru
existența segmentelor cu pante diferite în reprezentarea
 $\lg \tau - \sigma$ pentru anumiți polimeri. Efectul deplasării polului
a fost observat ca schimbare de abscisă, deși rămîne la nive-
lul corespunzător pentru $\tau \approx 10^{-13} \text{ s}$, pe ordonată. Una dintre
tratările posibile ale fenomenului rămîne considerarea depen-
denței coeficientului γ de temperatură și efort astfel că, dacă
pentru fiecare experiment rămîne valabilă ec. (4), totalitatea
fenomenului trebuie să fie descrisă de o relație de forma:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma(T, \sigma)\sigma}{kT}} \quad (7)$$

D. polimerilor a fost analizată pînă aici în cadrul unor expe-
rimente în care temperatura și sollicitarea mecanică de trac-
țiune nu fost constante. Pentru apropierea de condițiile reale
de exploatare trebuie luate în considerare regimuri de tem-
peratură și de sollicitare mecanică mai complexe. Pentru un
astfel de regim complex, în care efortul este descris de o rela-
ție $\sigma = \sigma(t)$, în condițiile unei scindări ireversibile a legă-
turilor interatomice, devine aplicabil principiul însumării

Tabelul 2

Relația între parametrii ec. (4) și constantele cinetice ale stadiilor elementare în procesul mecanodistrucției prin mecanism radicalic în lanțuit

Regimul de solicitare	U_0	τ_0	γ
I	$\frac{E_1}{2} + E_2 + E_4 - E_5 - \frac{E_6}{2}$	$\frac{(k_6/k_1 P_0)^{0.5} R T k_5}{2^{1.5} k_3 k_1 n_0^{2.5} \left(\frac{\alpha_1}{2} + \alpha_4 + \alpha_5 \right) \sigma}$	$\frac{\alpha_1}{2} + \alpha_4 + \alpha_5$
II	$\frac{E_1}{2} + E_2 - \frac{E_6}{2}$	$\frac{(k_6/k_1 P_0)^{0.5} R T}{2^{1.5} k_3 n_0^{1.5} \alpha_1 \sigma}$	$\frac{\alpha_1}{2}$
III	E_1	$\frac{R T}{k_1 n_0 \alpha_1 \sigma}$	α_1

Notă: E_i , k_i , α_i — energia de activare, factorul preexponențial, respectiv coeficientul pentru sensibilitatea structurală a stadiului elementar i (după numerotația din text); P_0 — concentrația inițială a macro-moleculelor.

defectelor și, în asemenea cazuri, cei mai mulți cercetători consideră aplicabil criteriul lui Boyley:

$$\int_0^{\tau} \frac{dt}{\tau[\sigma(t)]} = 1 \quad (8)$$

unde $\tau[\sigma(t)]$ este funcția ce descrie dependența d . de efortul aplicat; dacă această funcție este tocmai ec. (4), relația (8) devine:

$$\int_0^{\tau} \frac{dt}{\tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma(t)}{kT}}} = 1 \quad (9)$$

care a fost verificată experimental pentru o serie de cazuri cu două sau câteva cicluri de solicitare, precum și pentru regimuri mai complexe de solicitare. Asocierea criteriului Boyley cu ecuația Jurkov-Bueche reprezintă, în fond, aplicarea principiului superpoziției temperatură-timp care stabilește echivalența influenței temperaturii cu durata de acțiune a solicitării mecanice. La un număr mare de cicluri de solicitare fenomenul se complică, mai ales la solicitare cu frecvență mare, din cauza autoîncălzirii probei prin disiparea sub formă de energie termică a unei părți din energia mecanică introdusă în sistem, precum și prin modificări structurale ale materialului, specifice solicitării ciclice, care modifică și coeficientul γ . De asemenea, în numeroase cazuri este necesar să se ia în considerare influența asupra d . a unor factori suplimentari ce pot să o afleze într-o măsură semnificativă: mediul de lucru fizic activ, mediul de lucru chimic activ sau superficial activ, diferite tipuri de radiații etc. Reprezentarea d . funcție de efort pentru polimeri aflați în diferite medii agre-

sive (fig. 3) amintește alura celor obținute în absența mediu-

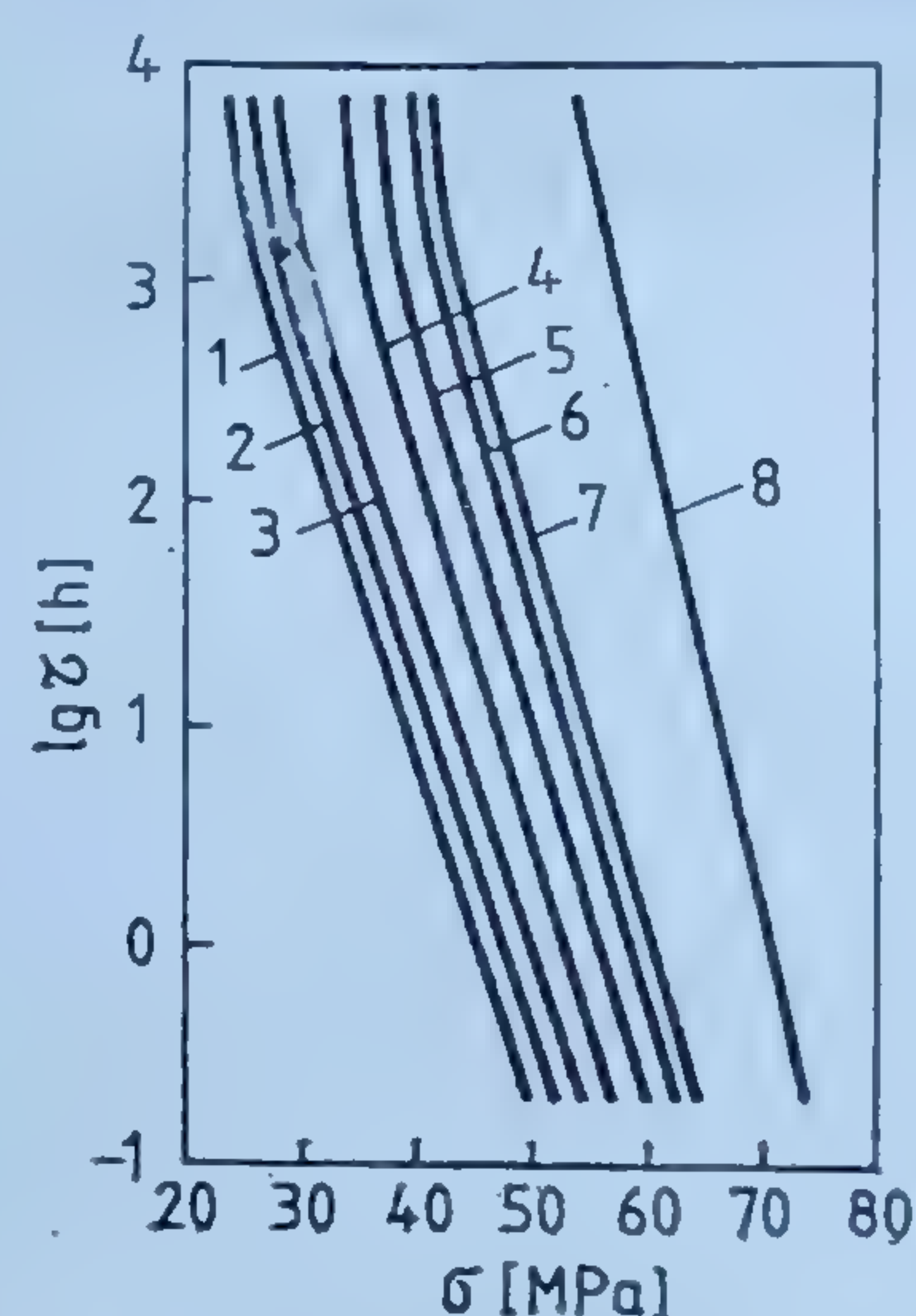


Fig. 3. Dependenta durabilității unei sticle organice pe bază de poli(metacrilat de metil) de efort la temperatura de 20°C, în diferite medii agresive:

1 — NaOH 10%; 2 — NaOH 30%; 3 — H₂SO₄ 10%; 4 — H₂SO₄ 30%; 5 — NaOH 3%; 6 — H₂SO₄ 3%; 7 — H₂O; 8 — aer.

lui agresiv, ca în fig. 1, și acest fapt a fost verificat pentru polietenă, poli(caproamidă), poli(metacrilat de metil), celuloză regenerată și alți polimeri, în diferite medii. În legătură cu aceasta trebuie luate în considerare două cazuri limită pentru efortul la care este supusă epruveta de material polimer. În domeniul eforturilor mici, viteza de difuzie v_D a substanțelor agresive din mediu poate fi mai mare decât viteza de creștere a microfisurilor v_{mf} , factorii agresivi pătrund în masa polimerului modificându-l, de regulă, structura fizică și chimică a acestuia. Mărimea σ_0 din ec. (4) va depinde nu numai de efortul aplicat, ci și de energia liberă superficială, presiunea capilară, energia interacțiunilor intermoleculare și

alte. În domeniul eforturilor mari, $v_D < v_{mf}$, substanțele agresive nu au timp să pătrundă pe o adâncime importantă în materialul polimer și mărimea σ_0 va fi determinată numai sau aproape numai de mărimea efortului mecanic. Analiza datelor obținute în experimentele de d. a materialelor polimerice în diferite medii agresive arată că într-o serie de cazuri ec. (4) este formal aplicabilă, iar în alte cazuri abaterile de la această relație analitică nu pot fi neglijate; cea de a doua situație este frecvent întâlnită în domeniul deformărilor mari. Admițând aplicabilitatea ec. (4), se observă, de exemplu pentru polietenă și poli(metacrilat de metil) în diferite medii (tabelul 3), că energia de activare U_0 este dependentă de natura mediului și, totdeauna, este apreciabil mai mică decât energia legăturii C—C, ceea ce se explică, cel puțin parțial, prin afectarea energiei interacțiunilor intermoleculare și reducerea energiei libere superficiale. În medii cu agresivitate chimică (tabelul 4), nivelul lui U_0 este, de asemenea, mai scăzut decât în aer și, în cazul concret al acestor polimeri, se apropie vizibil de energia de activare a reacției de hidroliză ($85-105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru poliamide, $145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru celuloză regenerată), ceea ce argumentează pentru interpretarea că scindarea legăturilor sensibile la hidroliză constituie cauza determinantă pentru d. acestor polimeri. Mediul în care se testează d. poate afecta, în principiu, atât volumul de fluctuație al actului elementar de scindare (mai ales la nivele mari de sorbție), cât și coeficientul de concentrare a eforturilor, astfel că va fi influențat coeficientul γ , sensibil la modificări structurale, fapt ilustrat și de valorile prezentate în tabelele 3 și 4. Conform teoriei termofluctuante, τ_0 corespunde perioadei de vibrație a atomilor în legăturile chimice și, principal, nu poate fi afectat în condițiile experimentelor de d. Datele din tabelul 4 arată însă că valoarea τ_0 , la testele în medii chimic agresive, este cu câteva ordine de

mărime mai mică decât aceea prevăzută teoretic ($10^{-12} - 10^{-13} \text{ s}$) și această discrepanță a fost explicată prin faptul că factorul τ_0 este determinat de entropia activării actelor elementare de distrucție. Influența diferitelor tipuri de radiații asupra d. polimerilor a fost abordată într-o serie de lucrări. Radiația (de exemplu radiația ultravioletă) reduce brusc d. în domeniul valorilor mici ale efortului ($\sigma < \sigma_{cr}$, fig. 4) și, practic,

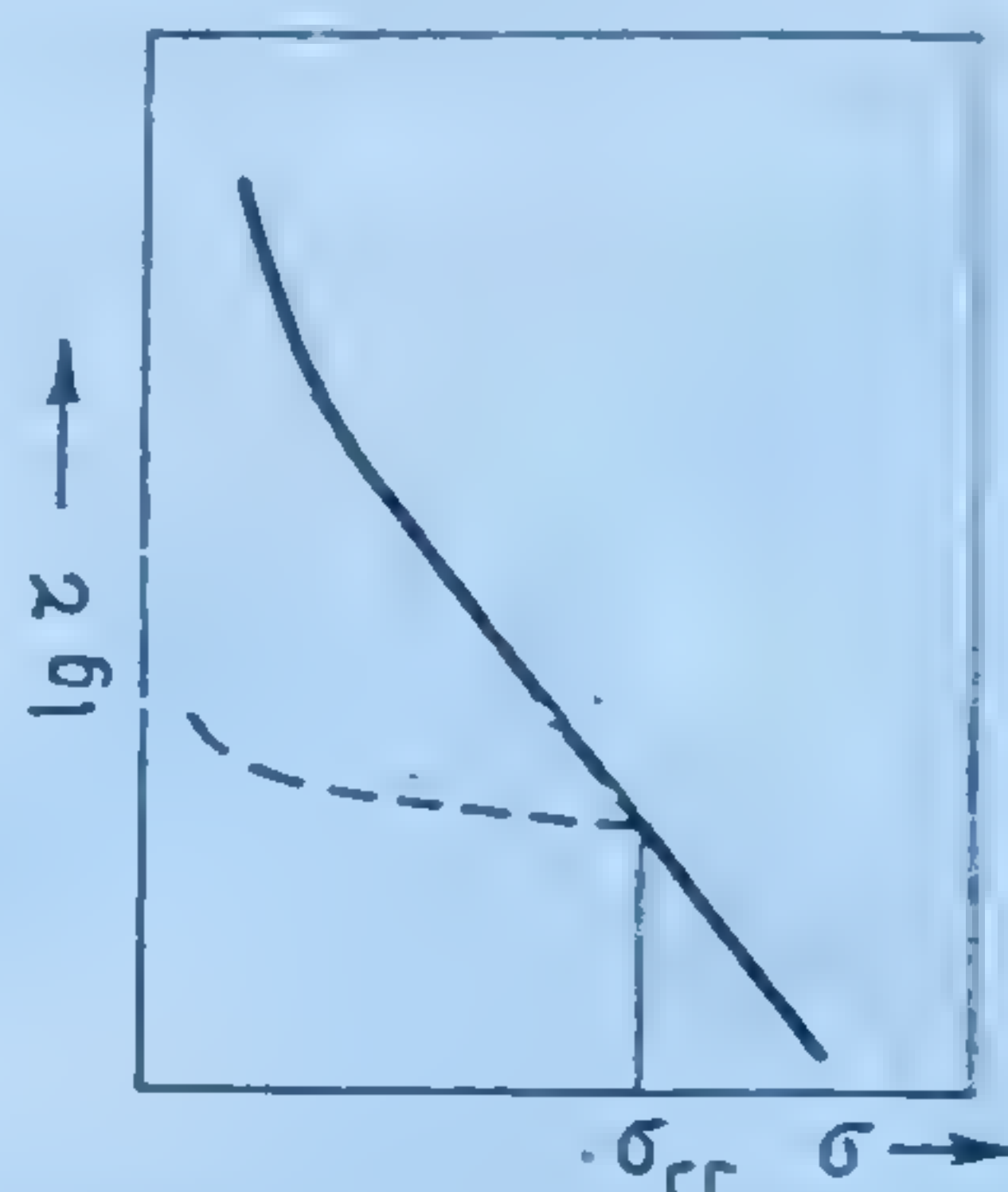


Fig. 4. Influența radiației asupra durabilității unui polimer (schemă principială): — în absența radiației; --- sub acțiunea radiației.

nu afectează evoluția în domeniul eforturilor mari ($\sigma > \sigma_{cr}$) ceea ce se explică prin faptul că în astfel de cazuri au loc concomitent două procese distructive, unul generat de ruperea legăturilor prin mecanism termofluctuant (caracteri-

Tabelul 3

Valorile energiei de activare U_0 și ale coeficientului γ pentru unii polimeri în diferite medii fizice active

Mediul	$U_0, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\gamma, \text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{MPa})^{-1}$	
	Polietenă	Poli(metacrilat de metil)	Polietenă	Poli(metacrilat de metil)
Aer	151	130	2,6	0,55
Hexan	—	84	—	0,13
Heptan	117	84	2,8	0,13
Toluen	122	—	3,1	—
Metanol	134	80	2,0	0,14
Etanol	134	84	2,0	0,12
Butanol	126	84	2,0	0,12
Hexanol	126	—	2,3	—
Octanol	—	92	—	0,17

Tabelul 4

Valorile energiei de activare U_0 ale factorului preexponențial τ_0 și ale coeficientului γ pentru unii polimeri, în medii chimic agresive (hidrolizant)

Mediul	$U_0, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		τ_0, s		$\gamma, \text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{MPa})^{-1}$	
	Poli(caproamidă)	Celuloză regenerată	Poli(caproamidă)	Celuloză regenerată	Poli(caproamidă)	Celuloză regenerată
Aer	230—250	210—230	10^{-12}	10^{-13}	0,67	0,67
Apă	105—125	145—170	10^{-8}	10^{-4}	0,55	0,55

zat prin viteza v_0) și altul de rupere a legăturilor sub acțiunea radiației (caracterizat prin viteza v_r), iar viteza totală va rezulta prin însumarea:

$$v_{tot} = v_0 + v_r \quad (10)$$

Corespunzător, d. se calculează cu relația:

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_r} \quad (11)$$

Studiul d. polimerilor în câmpul diferitelor tipuri de radiații a arătat (fig. 5) o creștere semnificativă a fluajului. Deoarece

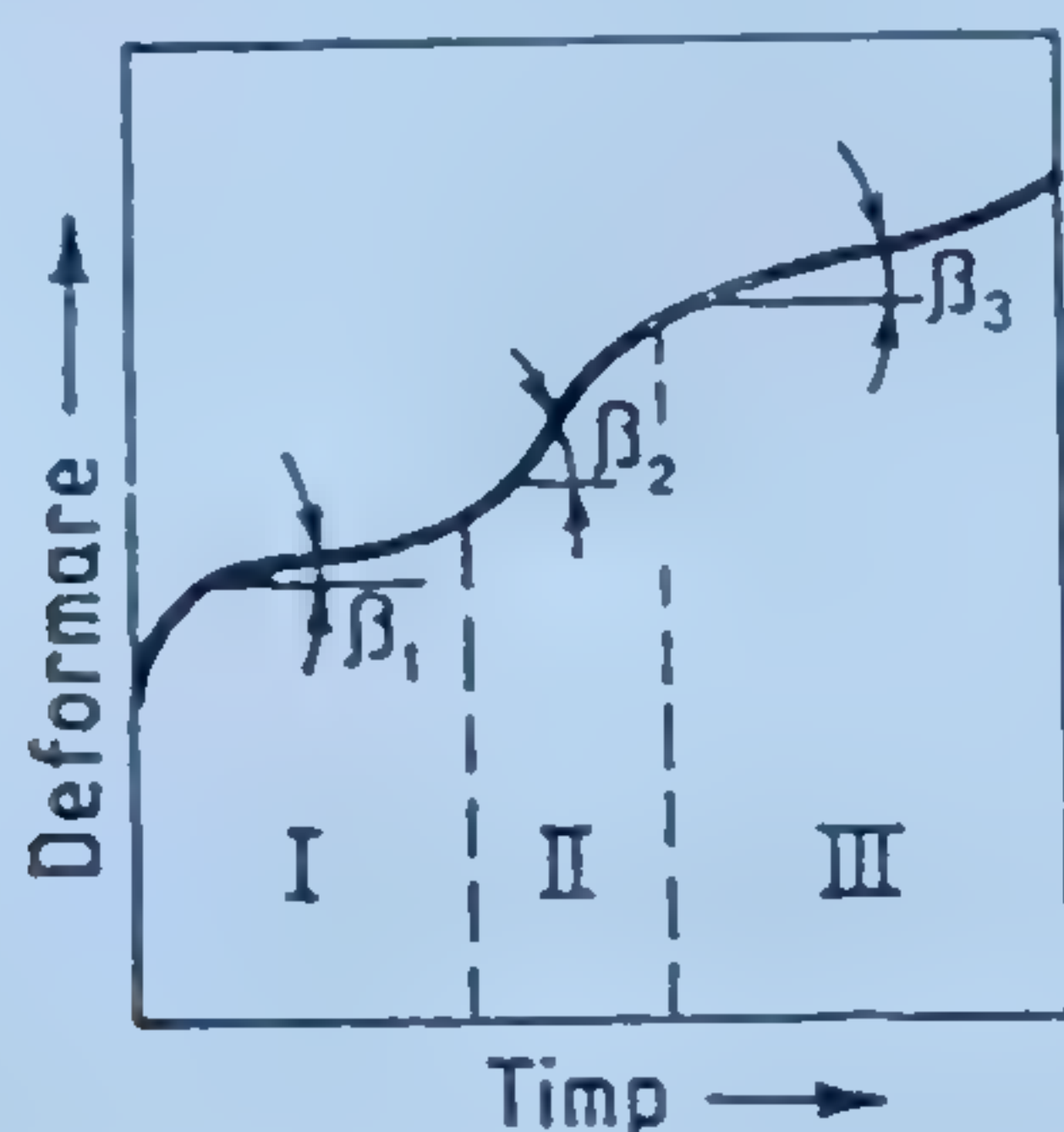


Fig. 5. Influența radiației asupra fluajului unui polimer (schemă principială):

I și III — în absența radiației; II — sub acțiunea radiației.
 $\beta_2 \gg \beta_1 \approx \beta_3$.

este nelindoielnic că sub acțiunea radiațiilor au loc scindări ale legăturilor interatomice, s-a tras concluzia că d. este determinată cu precădere de ruperea termofluctantă a legăturilor chimice, iar nu de către procesele reologice de deformare. Pentru verificarea teoriei cinetice a distrucției corpurilor solide (inclusiv polimeri) au fost utilizate cele mai variate posibilități pe care le oferă tehnicile moderne de investigare. Prin metoda rezonanței electronice paramagnetice s-a pus în evidență faptul că scindarea macromoleculelor începe din momentul aplicării solicitării mecanice; experiențele efectuate cu diferite solicitări și la diferite temperaturi au arătat că cinetica acumulării de macroradicali se corelează bine cu cinetica distrucției, iar energia de activare a procesului de formare a radicalilor concordă cu aceea determinată în experimentele mecanice. Prin metoda spectroscopiei de masă s-a pus în evidență faptul că, din momentul aplicării solicitării mecanice, din polimer se degajă substanțe volatile corespunzătoare reacțiilor consecutive actului prim de scindare a catenei macromoleculare, demonstrându-se că, la scară microscopică, procesul distrucției mecanice este principal asemănător cu un alt proces termoactivat — termodistrucția. Observațiile făcute prin metoda spectroscopiei în infraroșu au demonstrat că în procesul distrucției mecanice au loc scindări ale macromoleculelor și că acțiunea solicitării mecanice este distribuită neuniform între catenele macromoleculare, unele dintre acestea fiind tensionate la un nivel de 10—100 de ori mai intens decât nivelul mediu. Prin metodele de difracție roentgen, difracție a luminii, spectroscopie în radiație infraroșie polarizată, rezonanță magnetică nucleară și microscopie electronică s-a demonstrat experimental existența în polimeri a defectelor structurale care acționează în calitate de concentratori de eforturi, putându-se stabili relații între coeficientul γ și particularitățile structurale ale polimerilor reali. În tehnică, în medicină, în alte domenii, polimerii se utilizează în principal ca materiale pentru construirea diferitelor repere și ansambluri și durată pe parcursul căreia forma, dimensiunile, proprietățile se mențin în limite admisibile prezintă importanță economică și tehnică decisivă. Paralel cu investigațiile

aplicative destinate să furnizeze informațiile necesare pentru calculele ingineresti, se impune promovarea de cercetări fundamentale care să contribuie în următoarele direcții principale: clasificarea și evaluarea răspândirii mecanismelor tipice de modificare a proprietăților materialelor polimere, stabilirea condițiilor în care modificarea proprietăților decurge după un anumit mecanism pentru a cunoaște dacă și când este corect ca rezultatele obținute prin testarea în laborator se pot extrapola la condițiile practice din exploatare, cunoașterea ansamblului de proprietăți ale polimerului care influențează cinetica procesului, studierea și caracterizarea factorilor aferenți condițiilor de exploatare care pot afecta d. polimerilor, precum și elaborarea de metode pentru studierea sistemelor complexe, cu evoluție neliniară, făcând posibilă prevederea comportării materialelor polimere pe baza caracteristicilor inițiale și a testelor de laborator.

V. și Degradare, Îmbătrânire, Prognoză

Bibl.: Bartenev, G. M., Zuev, Iu. S., *Procinosti i razruşenie viskoelasticeskih materialov*, Energiia, Moskva, 1964; Gul, V. E., *Procinosti polimerov*, Himia, Moskva, 1964; Andrews, E. II., *Fracture in Polymers*, Oliver and Boyd, Edinburg, 1968; Ward, I. M., *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley, London, 1971; Regel, V. R., Slutsker, A. I., Tomaşevski, E. E., *Kineticskaia priroda procinosti tverdih tel*, Nauka, Moskva, 1974; Lukomskaia, A. I., Evstratov, V. F., *Osnovi prognozirovaniia mehaniceskogo povedeniia kaučikov i rezin*, Himia, Moskva, 1975; Kuzminski, A. S., Kavun, S. M., Kirpicev, V. P., *Fiziko-himiceskie osnovy poluceniia, pererabotki i primeneniia elastomerov*, Himia, Moskva, 1976; Kausch, H. H., *Polymer Fracture*, Springer, Berlin, 1978; Tamuj, V. P., Kuksenko, V. S., *Mikromehanika razruşeniia polimernih materialov*, Zinantne, Riga, 1978; Eby, R. K. (ed.), *Durability of Macromolecular Materials*, American Chemical Society, Washington, 1979; Moiseev, Iu. V., Zaikov, G. E., *Himiceskaia stoikosti polimerov v agresivnykh sredakh*, Himia, Moskva, 1979; Ratner, S. B., Iartev, V. P., *Rabotosposobnosti plastmass pod nagruzkoi i puti eio prognoza i povşeniia*, TNIITE-neftehim, Moskva, 1979; Dejun, E. V., Manelis, G. B., Poleaniuk, E. V., Smirnov, L. P., *Uspehi himii* 49, (1980), p. 1 574; Golhman, B. D., Smenuhova, T. P., *Uspehi himii* 49, (1980), p. 1 554; Karpuhin, O. N., *Uspehi himii* 49, (1980), p. 1 523; Bartenev, G. M., *Procinosti i mehanizm razruşeniia polimerov*, Himia, Moskva, 1984; Zuev, Iu. S., Degteva, T. G., *Stoikosti elastomerov v ekspluatatsionnykh usloviiah*, Himia, Moskva, 1986.

DURALUMINIURI, grup de aliaje complexe, ușoare, bogate în aluminiu, cu compoziția: 3,5—4% Cu; 0,5—1% Mg; 0,5—1% Si; 0,5—1% Mn, în rest aluminiu, cu proprietăți mecanice superioare. Există un foarte mare număr de aliaje de aluminiu complexe de diferite calități și compoziții, majoritatea putând fi clasificate în următoarele trei grupe:

— **Aliaje fără magneziu**, în care elementul principal de îmbunătățire este cuprul (~4%), care formează compusul intermetalic CuAl_2 , precum și siliciul (~2%). Se pot căli și îmbătrâni artificial. Sunt aliaje de prelucrare, dar uneori se toarnă în forme.

— **Aliaje cu magneziu și siliciu (fără cupru)**, în care este prezent compusul Mg_2Si , ce conține ~0,5—0,7 % Mg; ~0,6 % Si, și ~0,6 % Mn, capabile să suporte călirea și îmbătrânirea. În stare recoaptă ele sînt foarte plastice și se laminează ușor, aparținînd exclusiv aliajelor de aluminiu de prelucrare. Au conductibilitate electrică mare, apropiată de cea a aluminiului, fapt pentru care se utilizează la confecționarea conductorilor electrici, în locul aluminiului curat care este mult mai puțin rezistent;

— **Aliaje de mare rezistență**, d. propriu-zise, care conțin pe lângă cupru, cu care aluminiul formează CuAl_2 , magneziul și siliciul care formează Mg_2Si . În aceste aliaje, pe lângă acțiunea concomitentă a Mg_2Si și a CuAl_2 , apare și un compus complex ternar Al-Mg-Cu care le mărește mult rezistența.

Se obțin astfel aliaje ușoare cu proprietăți mecanice superioare, comparabile din punct de vedere al rezistenței cu oțelurile mijlocii. Nu de mult a apărut așa-numitul *superdur-aluminu*, cu până la 1,25% Si, având rezistența la rupere ($\sigma_r \sim 50 \text{ kg/mm}^2$) și duritatea $H_B \sim 140$, însă tenacitatea mai redusă. El este potrivit pentru prelucrare. El se toarnă rar în forme. Un aliaj special de d. este aliajul „Y” care conține: 4% Cu; 1,5% Mg; 0,5% Si și ~2% Ni și se caracterizează prin proprietatea de a-și menține rezistența până la 250...350°C, fiind foarte potrivit pentru pistoane de motoare, ventile și piese turnate. În ultimul timp au apărut aliaje cuaternare Al—Zn—Mg—Cu, care, după tratament termic, au $\sigma_r > 60 \text{ kg/mm}^2$ și alungirea $\delta \sim 10-15\%$. D. sînt utilizate în construcția de avioane, automobile, tractoare, nave maritime, vagoane, cisterne, reactoare nucleare etc.

DURIFICARE, proces termic, termochimic sau mecanic prin care se mărește duritatea unui metal. De exemplu, prin tratamentul termic al unui oțel cementat (saturat superficial cu carbon) se obține o duritate mare. În acest scop se recomandă o dublă călire: o călire la 900...920°C și o alta la 750...780°C. De asemenea, prin nitrurarea oțelului (saturare superficială cu azot) se obține o duritate superficială, mai mare decât în cazul cementării. Spre deosebire de cementare, duritatea sa mare nu se obține după călire, ci în urma răcirii încete după nitrurare. Elementele care formează compuși rezistenți cu azotul, cum sînt: aluminiul, titanul, vanadiul, cromul, introduse după saturarea oțelului cu azot, dau stratului superficial de oțel o duritate de până la 900—1200 H_V , care depășește duritatea produselor cementate. Fig. 1 redă influența diferitelor elemente asupra durității

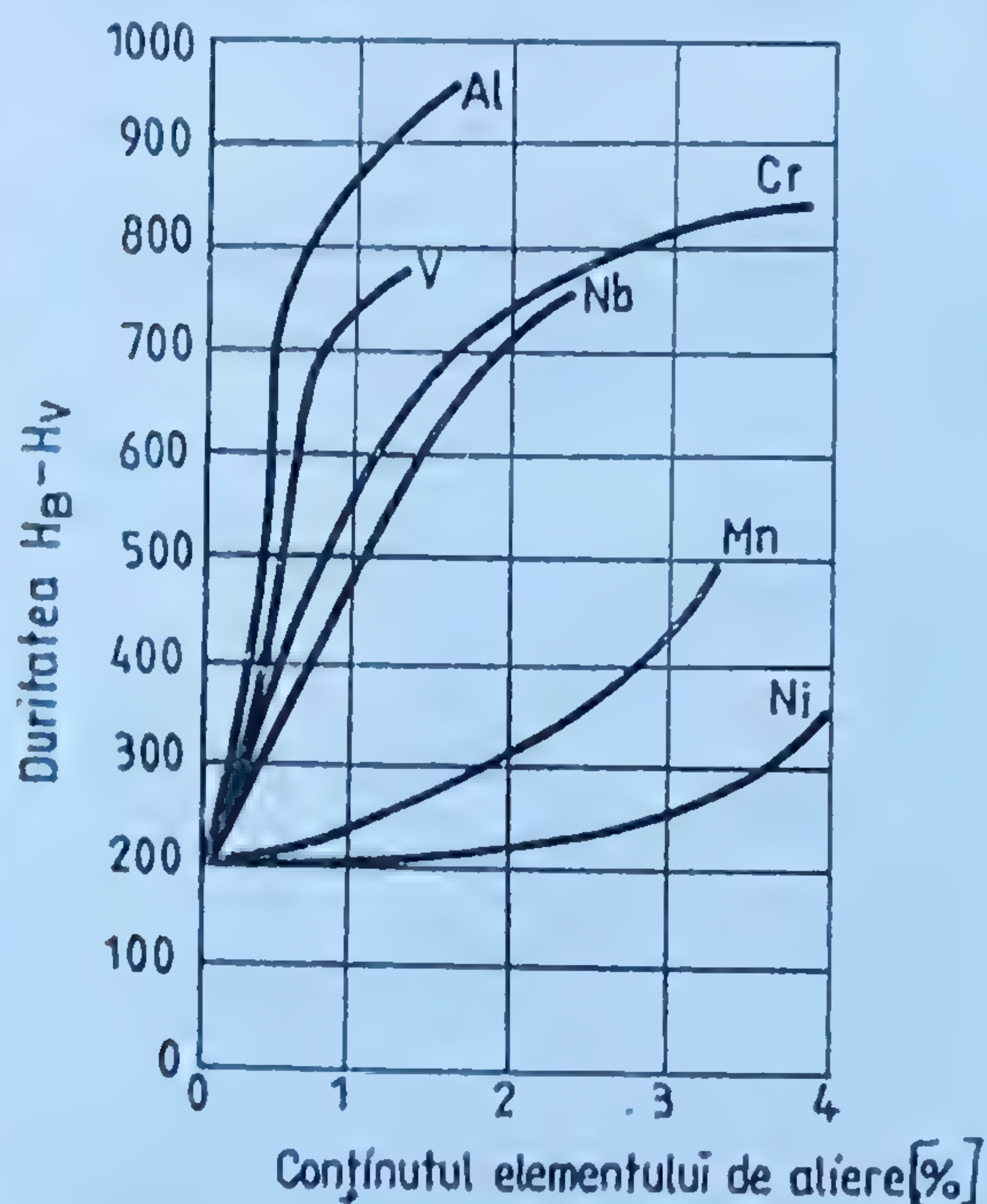


Fig. 1. Influența diferitelor elemente tranzitionale asupra durității superficiale a oțelului după nitrurare.

superficiale a oțelului după nitrurare. D. mare a oțelului după saturarea cu azot se explică prin faptul că separările de mare dispersie a nitrurilor blochează planurile de alunecare, rețeaua de α -fier se deformează datorită pătrunderii atomilor de azot, iar straturile marginale ale metalului sînt consolidate de azot. Interesant este faptul, că un strat nitrurat își men-

ține duritatea chiar după încălziri repetate. De exemplu, duritatea stratului nitrurat în cazul oțelului crom-aluminu-molibden, se menține la încălzire pînă la 650...675°C și numai la încălzire peste această temperatură se observă o scădere a durității, dar duritatea dobîndită prin nitrurare nu poate fi suprimată total nici la temperaturi foarte înalte (fig. 2). Din

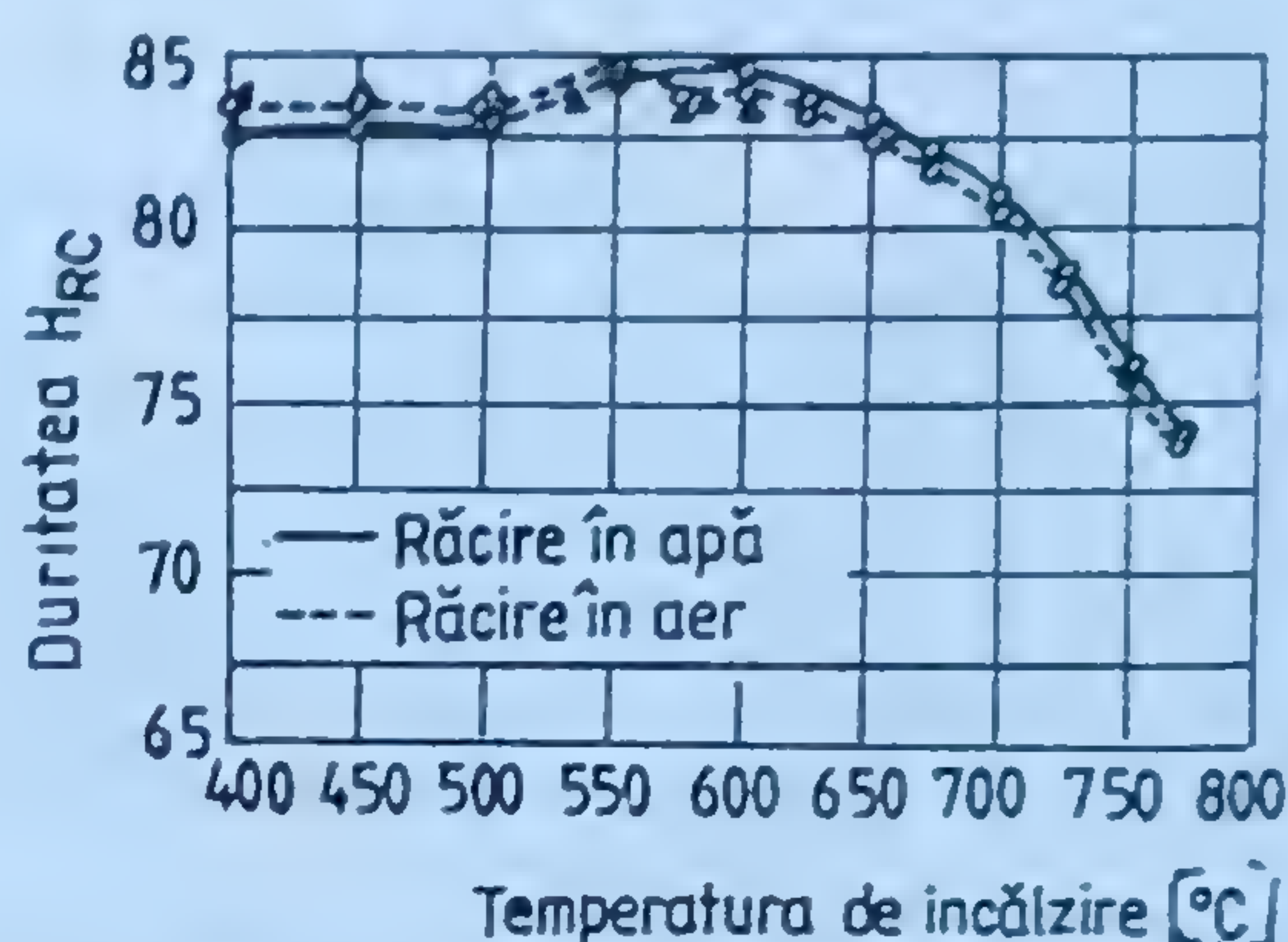


Fig. 2. Variația durității superficiale a oțelului crom-aluminu-molibden nitrurat, după încălzirea la diferite temperaturi.

cauza durității mari și a faptului că suprafața nitrurată se lustruiește mai bine, iar rezistența la uzură a produselor nitrurate crește considerabil prin frecare, fenomenul se folosește cu succes la construirea instrumentelor de măsură și a organelor de mașini supuse la uzură intensă și la oboseală (arbori, cilindri, roți dințate). În trecut, pentru obținerea unui strat superficial subțire, de mare duritate, se aplica cementarea oțelului cu praf de $K_4[Fe(CN)_6]$ la 750...800°C, după care se cufunda în apă. În urma acestui tratament se obține un strat superficial de mică grosime (0,01 mm) cu o duritate așa de mare, încît pila alunecă pe suprafața lui. În prezent, tratamentul s-a modificat, prin realizarea cementării cu ajutorul unor cianuri topite (cianurare). Prin aceasta oțelul se saturează cu carbon și se îmbogățește cu azot. În acest scop se folosesc băi de cianuri în amestec cu alte săruri avînd conținutul de NaCN de 25—30% și care se topesc la 530...540°C timp de o oră. Produsele cianurate pot fi călite imediat după scoaterea lor din baie, însă nu trebuie călite a doua oară. În schimb, produsele călite după cianurare, se supun revenirii la temperatura de 120...170°C. Astfel se realizează în scurt timp o duritate mare, întrucîtva superioară oțelului cementat. Duritatea oțelului rapid cianurat atinge valoarea 1000...1100 H_V , iar la o cianurare mai îndelungată poate ajunge la 1150—1200 H_V . Procedul se utilizează pentru sporirea stabilității sculelor tăietoare confecționate din oțeluri rapide în timpul încălzirii.

Bibl.: Contorovici, E. I., *Tratamentul termic al oțelului și a fontei*, Ed. Tehnică, București, 1953, trad. din limba rusă

DURITATE, proprietatea care exprimă rezistența opusă de suprafața unui material unei forțe mecanice externe, cum ar fi zgîrierea sau pătrunderea unui penetrator (oțel, diamant) sub acțiunea unei sarcini preserice. Deși pînă în prezent noțiunea de d. nu a fost stabilită precis, iar după metodele de determinare se deosebesc durități la zgîriere, sfredelire presiune și șlefuire, care se referă la fenomene fizice de natură diferită, și metodele folosite sînt diferite ca sens fizic, ele exprimă una și aceeași însușire a materialelor, d. În practică, pentru determinarea d. se folosesc fie metoda mineralogică, pentru care s-a adoptat scara Mohs, fie metode mecanice, cum sînt: metoda cu penetrator (Brinell, Rockwell, Vickers, metoda microdurității), a balansării, a reculului clasic, prin zgîriere ș.a.

Metoda mineralogică este cea mai simplă și primitivă, însă dă satisfacție completă la determinarea mineralelor. Ea constă din zgîrirea comparativă a mineralului de analizat, cu ajutorul unor minerale etalon. Pentru aprecierea relativă a *d.* mineralelor a fost adoptată *scara Mohs*, reprezentată convențional prin zece minerale, în care fiecare mineral zgîrie cu virful său ascuțit pe cele precedente:

- | | |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1. Talcul- $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ | 6. Ortoclazul-K $[AlSi_3O_8]$ |
| 2. Gipsul- $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | 7. Cuarțul- SiO_2 |
| 3. Calcitul- $CaCO_3$ | 8. Topazul- $Al_2[SiO_4](F, OH)_2$ |
| 4. Fluorina- CaF_2 | 9. Corindonul- $\alpha-Al_2O_3$ |
| 5. Apatitul- $Ca_5[PO_4]_3F$ | 10. Diamantul-C |

Pentru a determina *d.* unui mineral dat, se stabilește, cu ajutorul celor 10 minerale etalon, care este ultimul mineral etalon pe care acesta îl zgîrie. De exemplu, dacă mineralul dat zgîrie fluorina, iar la rîndul său este zgîriat de apatită, rezultă că *d.* sa se situează între 4—5. Aceasta este o cale curentă practică în mineralogie, pentru evaluarea *d.* mineralelor (tabelul 1). În cazul mineralelor s-a observat că *d.* cristalelor.

Tabelul 1

Duritatea unor minerale exprimată în unități Mohs

Duritate	Exemple de minerale
1	Talc- $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$; grafit-C;
1-1,5	Molibdenit- MoS_2 ; Nagyagit- $AuTe_2 \cdot 6Pb$ (Se, Te)
1,5-2	Covellină- CuS ; Silvanit- $(Au, Ag)Te_2$; Sulf; Realgar- AsS
2	Gips- $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; Stibină- Sb_2S_3 ; Clnabru- HgS ; Sare- $NaCl$
2-2,5	Piroluzit- MnO_2 ; Argentit- Ag_2S ; Bismutină- Bi_2S_3
2,5	Galenă- PbS ; Hessit- Ag_2Te
2,5-3	Petzit- $(Ag, Au)_2Te$; Calcosină- Cu_2S ; Criolit- Na_3AlF_6
3	Calcit- $CaCO_3$; Anglezit- $PbSO_4$; Wulfenit- $PbMoO_4$
3-3,5	Milerit- $NiSb$; Anhidrit- $CaSO_4$; Ceruzită- $PbCO_3$; Baritina- $BaSO_4$; Celestină- $SrSO_4$; Witherit- $BaCO_3$
3,5	Calcopirită- $CuFeS_2$; Nichelină- $NiAs$; Crisocol- $CuSiO_3 \cdot nH_2O$
3,5-4	Blendă- ZnS ; Würtzit- ZnS ; Cuprit- Cu_2O ; Stronțianit- $SrCO_3$; Dolomit- $CaMg(CO_3)_2$; Siderit- $FeCO_3$; Aragonit- $CaCO_3$
4	Fluorină- CaF_2 ; Pirotină- FeS ; Stanin- Cu_2FeSnS_4
4-4,5	Zincit- ZnO ; Magnezit- $MgCO_3$; Rodocrozit- $MnCO_3$
5	Apatit- $Ca_5(PO_4)_3F$; Smithsonit- $ZnCO_3$; Dioptaz- $Cu_3(Si_2O_5)_2 \cdot 3H_2O$
5,5	Cobaltină- $CoAsS$; Cromit- $FeCr_2O_4$
5,5-6	Smaltină- $CoAs_2$; Mispichel- $FeAsS$; Magnetit- Fe_3O_4
6	Ortoclaz-K $[AlSi_3O_8]$; Anortit- $Ca(Si_2Al_2O_8)$
6-6,5	Braunit- Mn_2O_3 ; Pirită- FeS_2 ; Marcasită- FeS_2 ; Rutil- TiO_2
7	Cuarț- SiO_2 ; Calcedonle- SiO_2 ; Grosular- $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$
8	Topaz- $Al_2(SiO_4)(F, OH)_2$; Splinel- $MgAl_2O_4$
8,5	Crisoberil- Al_2BeO_4
9	Corindon- $\alpha-Al_2O_3$
10	Diamant-C

În majoritatea cazurilor, variază în funcție de cristal. Un bun exemplu îl constituie mineralul disten (Al_2SiO_5) la care *d.* în direcția alungirii este egală cu 4,5, iar în direcția perpendiculară pe aceasta, este 6—7. De altfel, denumirea lui se referă totuși la această proprietate (în limba greacă *d.* = dublu, iar *stenos* = rezistent). S-a stabilit că în cristale, în direcția paralelă cu planul de cleșaj, *d.* are valoarea minimă, iar în direcția perpendiculară pe acesta, are valoarea ei maximă. Totodată, *d.* substanțelor cristaline depinde de tipul rețelei cristaline și de natura legăturilor din rețea. De exemplu, carbonul, atunci cînd cristallizează în rețea cubică de tip diamant, are *d.* 10, iar atunci cînd cristallizează în rețea hexagonală stratificată de tip grafit, are *d.* 1, fiind foarte puțin avînd proprietatea de a cleșui ușor. Scara Mohs se folosește curent și pentru evaluarea *d.* elementelor chimice (tabelul 2, p. 325). Urmărend variația *d.* cu numărul atomic *Z* al elementelor, se constată că în grupele principale valoarea ei scade de sus în jos, iar în perioade, crește cu numărul atomic pînă la elementele din grupa VIII B, apoi scade în grupele IB și IIB. Dintre elementele nemetale și semi-metale cea mai mare *d.* o au: carbonul sub formă de diamant (10), α -borul (9,3) și siliciul (7), iar cele mai mici valori se întâlnesc la fosforul alb și α -arsenul galben, mai ca oare, la grafit (1) și la sulf (1—2). Elementele metalice nu pot atinge *d.* așa de mari. Astfel, cele mai *d.* metale sînt: reniul (7,4) și osmiul (7,0) urmate de beriliu (6,7), iridiu (6,5) ș.a. Metalul cu *d.* cea mai mică este cesiul (0,2), după care se înscriu: rubidiul (0,3), sodiul (0,4), potasiul (0,5), litiul (0,5) ș.a. În chimie, mai ales în cea anorganică, se evaluează în mod curent *d.* substanțelor chimice cu ajutorul scării Mohs sau în kg/mm^2 (microdurități). Comparînd modul cum variază *d.* în cadrul unei serii de compuși cristalini se observă că, în general, în grupele principale, *d.* scade cu creșterea densității. De exemplu:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Duritatea (scara Mohs)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Densitatea, $g \cdot cm^{-3}$	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90

De asemenea, *d.* în cadrul unei clase de combinații scade cu creșterea distanțelor dintre ioni:

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Distanța M—O, Å	1,55	2,10	2,40	2,57	2,77
Duritatea (scara Mohs)	9	6,5	4,5	3,5	3,3

În tabelul 3, p. 326 sînt prezentate *d.* unor compuși anorganici.

Metodele mecanice se aplică mai ales la studiul metalelor și aliajelor, precum și al unor compuși interstitali (boruri, carburi, siliciuri, azoturi etc.) cu *d.* mari. În cazul acestora, rezistența mecanică, în special *d.*, se explică pe baza teoriei care admite posibilitatea și ușurința deplasărilor și alunecărilor unor pachete de atomi metalici de-a lungul unor planuri intercrystaline. Se apreciază că deși alunecarea se petrece de-a lungul unui plan, ea nu se realizează prin împingerea întregului strat (fig. 1, a), ci prin deplasarea atomilor unul cite unul (fig. 1, b). Desigur că factorul principal care influențează aceste fenomene, îl constituie natura legăturilor din rețea, coeziunea lor interatomică, determinată de speciile de atomi care formează rețeaua. Totodată, alunecările și deplasările depind în mod esențial și de piedicile existente între planurile deplasărilor, care joacă rolul de pene, îngreunînd alunecările de-a lungul acestor planuri. Asemenea piedici sînt în primul rînd înseși cristalele metalului cînd nu sînt ordonate sau sînt prea mărunte. Prezența unor incluziuni între planurile de deplasare, lipsa orientării uniforme a acestor planuri, deformarea rețelei cristaline și implicit a planurilor ei provocate de prezența unor atomi străini de valori inegale în

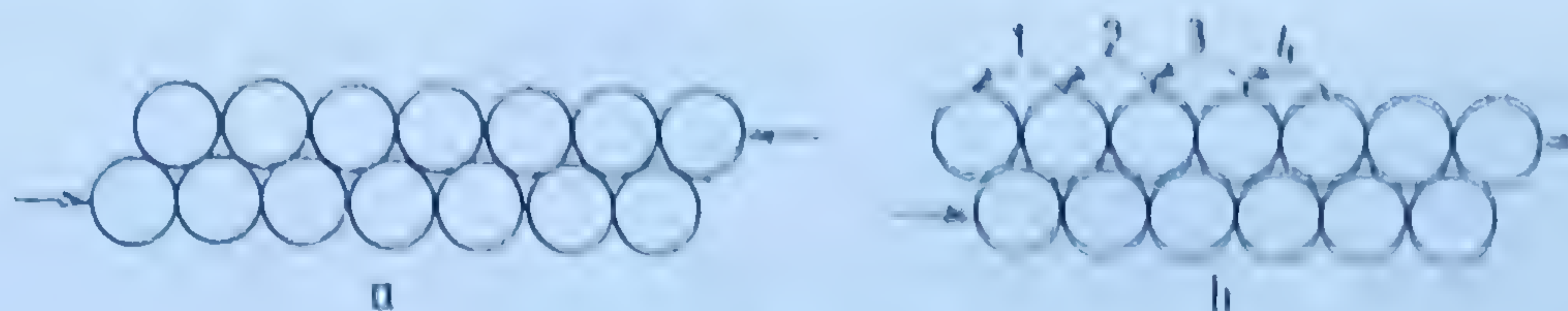


Fig. 1 Alunearea planelor cristaline.

reșea sînt tot atîtea cauze care împiedică aluneările și deplasările atomilor. În prezent se cunosc o mare varietate de metode mecanice pentru determinarea d.

— *Metodele cu penetrator* utilizează o bilă de oțel de diametru cunoscut, care sub acțiunea unei sarcini prescrie apasă pe suprafața materialului dat lăsînd o amprentă sferică. Cu ajutorul unui dispozitiv optic (lupă, speclă, microscop) se măsoară diametrul amprentei cu o precizie de 0,1–0,01 mm. După metoda utilizată se deosebesc: d. Brinell (H_B), d. Vickers (H_V), d. Rockwell (H_R) cu trei scări de d. C, A și B, microdureitatea.

a). *Metoda Brinell* determină rezistența opusă de suprafața unui material de încercat, la pătrunderea unei bile de oțel de diametru cunoscut, sub acțiunea unei sarcini prescrie și

măsurarea urmei lăsată (fig. 2). D. Brinell (H_B) este dată de raportul dintre sarcina aplicată și suprafața sferică lăsată de bilă, conform relației:

$$H_B = \frac{P}{\frac{\pi D}{2} (D - \sqrt{D^2 - d^2})}, \text{ kg/mm}^2$$

în care: P este sarcina aplicată (kg), D — diametrul bilei (mm), d — diametrul urmei lăsată (mm). Bila trebuie să fie din oțel călit, cu suprafața foarte fin polizată, să aibă o d. Vickers de cel puțin 900, iar diametrul de 10 mm, 5 mm sau 2,5 mm. Sarcinile care se aplică în funcție de diametrul bilei sînt date în tabelul 4. Deoarece dependența dintre H_B și

Tabelul 2

Dureitatea elementelor chimice din sistemul periodic

Li 0,6	Be 6,7 110											B α -0,3 3440	C c-10 h-1,0	N	O	F	Ne
Na 0,4 0,07	Mg 2,5 30-40	← Dureitatea în scara Mohs → ← Dureitatea în scara Brinell (kg/mm²) →										Al 2,6 10	Si 7,0 30	P α^{**}	S 1-2	Cl	Ar
K 0,5 0,037	Ca 2,3 13,7	Sc	Ti 4,0 160	V 6,0 264	Cr 5,0 70-90	Mn 5,8 210	Fe 4,5 60-70	Co 5,5 132	Ni 5 73	Cu 2,5 37,4	Zn 2,5 32,7	Ga 2-3	Ge 6,3 100	As α^{**}	Se 75	Br	Kr
Rb 0,3 0,022	Sr 1,8 13	Y	Zr 6,7 80	Nb 6,0 250	Mo 5,5 160	Tc	Ru 6,5 220	Rh 6,5 101	Pd 6 01	Ag 2,7 25	Cd 2,0 10	In 1,1-1,2 0,75	Sn 1,5 4,2-5,2	Sb 3,3 38,4	Te 27	I	Xe
Cs 0,2 0,015	Ba 3,0 4,2	La 37	Hf 200*	Ta 6,0 40	W 4,5 350	Re 7,4 250	Os 7,0	Ir 6,5 172	Pt 4,3 50	Au 2,5 18,5	Hg	Tl 1,5 3,0	Pb 1,5 3,8-4,2	Bi 2,1 0	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Co 21-42,5	Pr 25	Nd 60-70	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th 40	Pa	U 477	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

* microdureitatea; ** moale ca ceară

Tabelul 3

Duritatea unor compuși anorganici

Compusul	Duritatea în unități Mohs	Microduritatea kg/mm^2	Compusul	Duritatea în unități Mohs	Microduritatea kg/mm^2
CrB	8	2140	WC	9	2080
WB	9	3750	Mo_2C	7-8	1950
Mo_2B	8-9	2500	W_2C	9	1990
TiB_2	9	3370	TiN	9	2160
HfB_2	8-9	2900	ZrN	8	1980
VB_2	8	2080	HfN	8	>2000
TiC	9	3200	VN	9	2050
ZrC	8-9	2560	NbN	8	2300
NbC	9-10	2400	TaN	9	3200

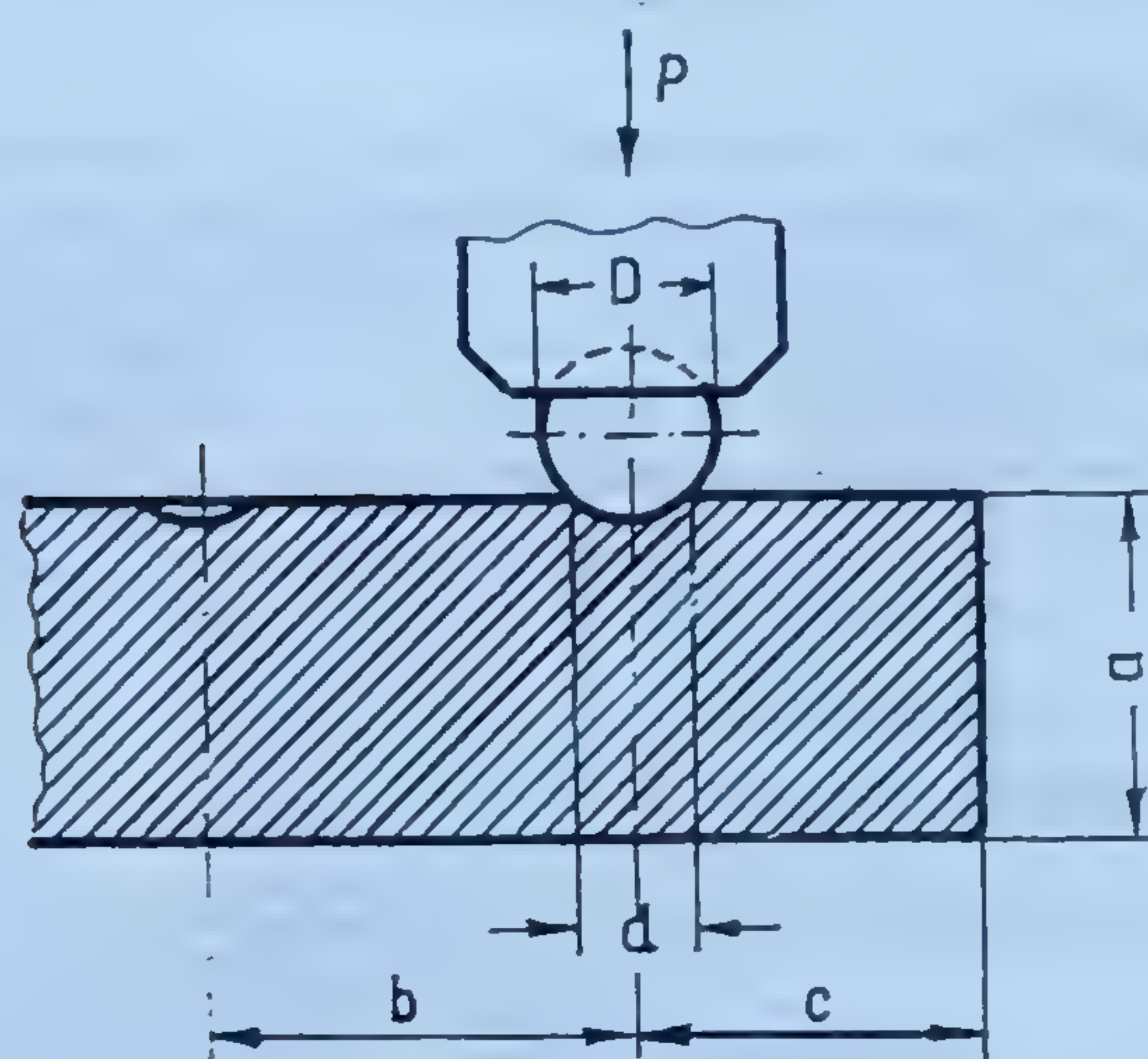


Fig. 2. Principiul metodei Brinell.

Tabelul 4

Sarcinile care se aplică pentru încercarea durității după metoda Brinell, în funcție de diametrul bilei

Diametrul D mm	Sarcina P , kg		
	$B = 30 D^2$	$P = 10 D^2$	$P = 5 D^2$
10	3000	1000	500
5	750	250	125
2,5	187,5	62,5	31,2

sarcină se exprimă printr-o curbă cu un maximum (fig. 3), sarcina se alege în așa fel, încât diametrul amprentei să varieze între limitele:

$$0,2D < d < 0,5D$$

În tabelul 5 se dau aceste limite. Materialul de încercat trebuie să prezinte o suprafață plană, neoxidată, fără deformări și o grosime minimă în funcție de H_B probabilă (tabelul 6, p. 327). În timpul prelucrărilor, trebuie să se evite încălzirea materialului de încercat, pentru a nu i se aduce modificări structurale. Măsurarea diametrului

urmei lăsată de bilă pe suprafața de încercat trebuie să se facă cu o precizie de minimum 0,1 mm. Practic se fac două

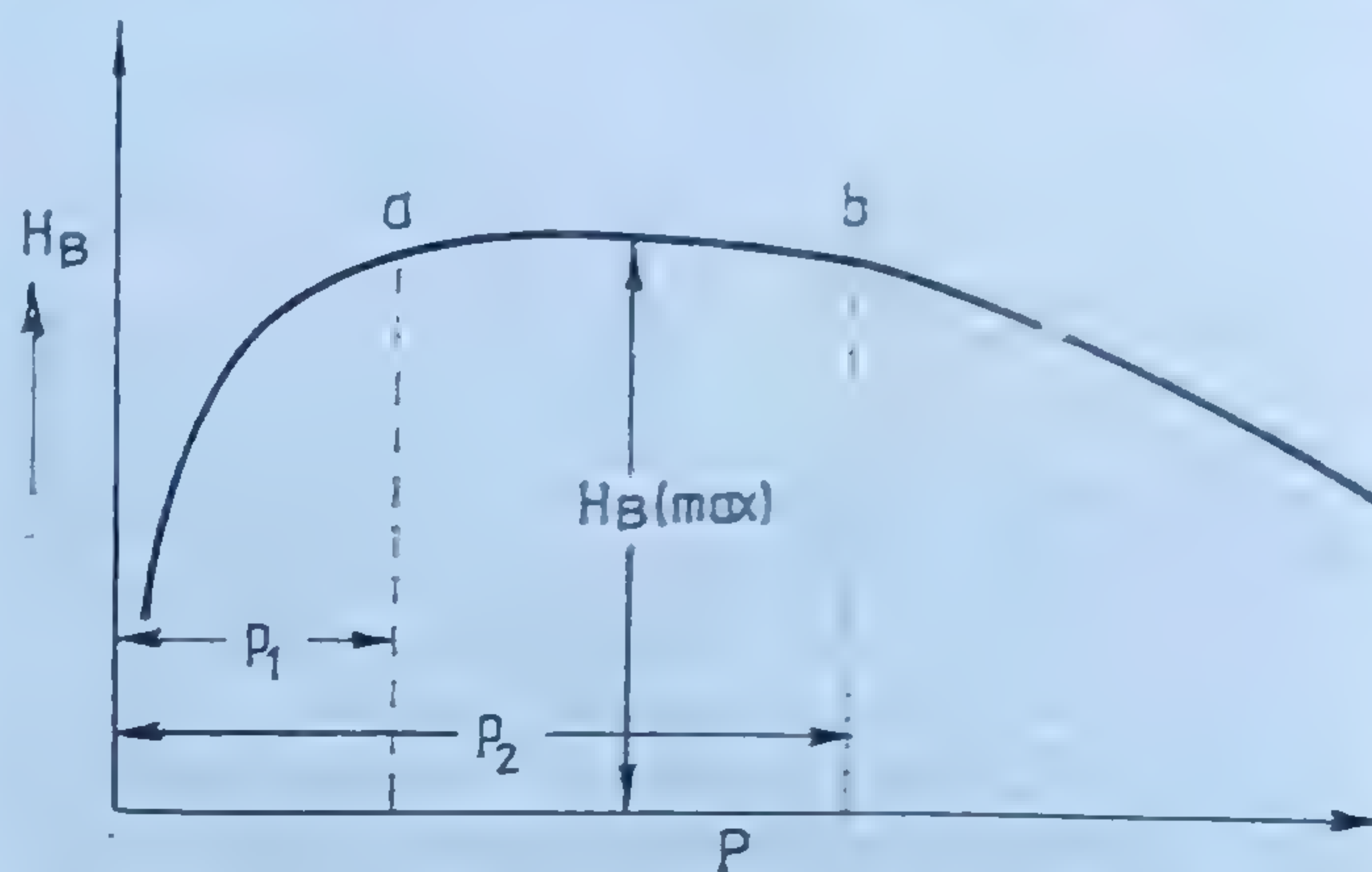


Fig. 3. Diagrama variației durității în funcție de sarcină.

Tabelul 5

Limitele diametrului urmelor în funcție de diametrul bilei penetrante

Diametrul bilei D , mm	Diametrul urmei d , mm
2,5	0,5-1,25
5	1,0-2,5
10	2,0-5,0

determinări pe direcții perpendiculare între ele și la o distanță mai mare decât diametrul bilei și se ia media lor. Metoda se utilizează pentru determinarea unor d , care nu depășesc $H_B = 500$, din cauza deformării bilei și a formei neregulate a amprentei.

b) Metoda Vickers determină rezistența opusă de suprafața unui material de încercat, la pătrunderea unei piramide de diamant dreaptă cu bază pătrată sub acțiunea unei sarcini prescrise și măsurarea urmei lăsată după îndepărtarea sarcinii (fig. 4). D. Vickers (H_V) este dată de raportul dintre

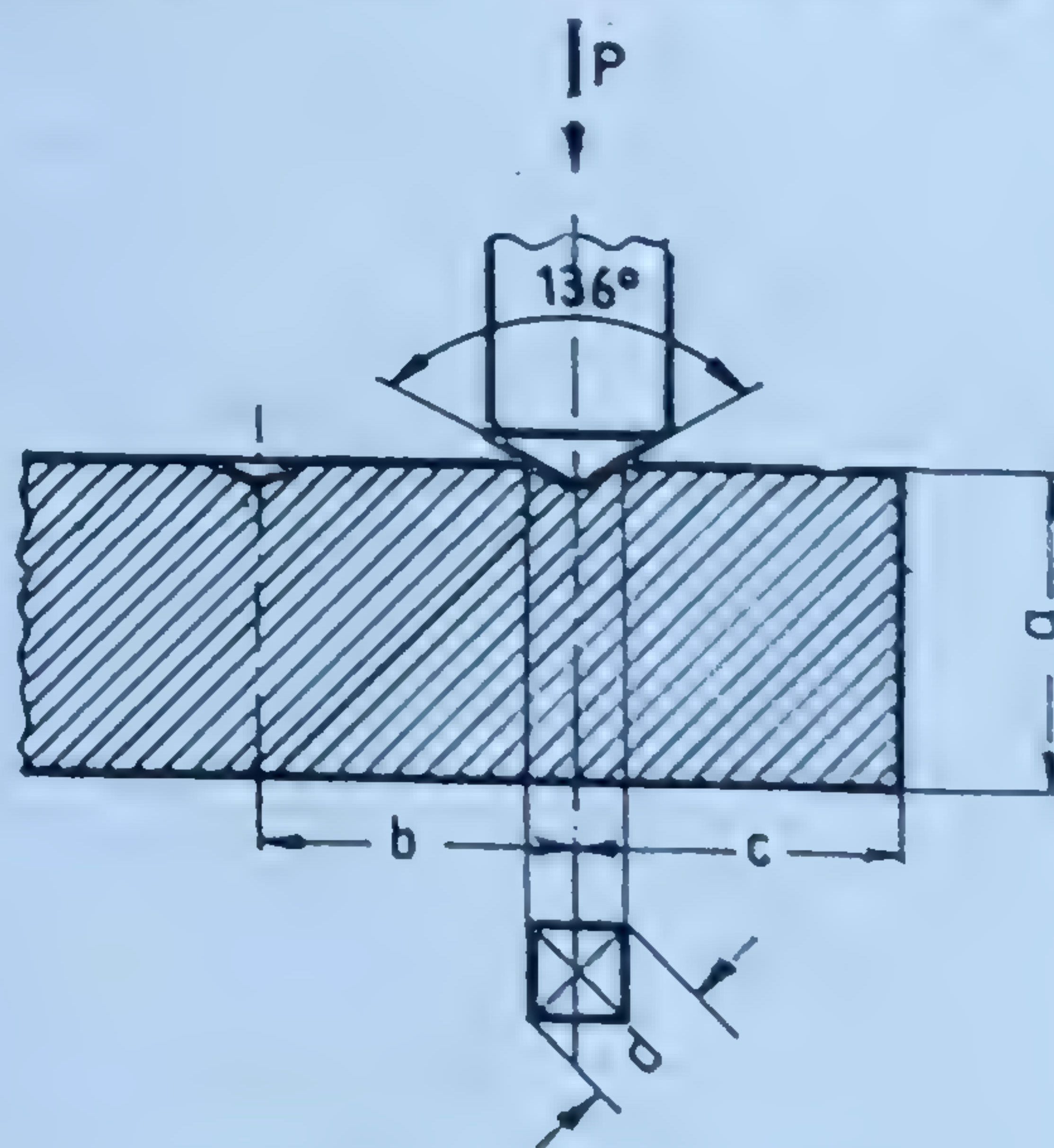


Fig. 4. Principiul metodei Vickers.

Tabelul 6

Grosimile minime ale materialelor de încercat (în mm), pentru bilele și sarcinile corespunzătoare în cadrul determinării durității Brinell

Duritatea Brinell	Bilă de 10 mm			Bilă de 5 mm			Bilă de 2,5 mm		
	2000 kg	1000 kg	500 kg	750 kg	250 kg	125 kg	187,5 kg	62,5 kg	31,2 kg
20			8,0			4,0			2,0
40			4,0			2,0			1,0
60			2,6			1,8			0,7
80		4,0			2,0			1,0	
100		3,2			1,6			0,8	
120		2,6			1,8			0,7	
150	6,4	2,0		3,2	1,0		1,6	0,5	
200	4,8			2,4			1,2		
300	3,2			1,6			0,8		
400	2,4			1,2			0,6		
500	2,0			1,0			0,5		

sarcina aplicată și suprafața piramidală a urmei, conform relației:

$$H_V = \frac{P}{d^2} = 1,8544 \frac{P}{d^3} \cdot \text{kg/mm}^2$$

$$2 \sin \frac{136^\circ}{2}$$

în care: P este sarcina aplicată (kg), d — diagonală urmei lăsată (mm), iar 136° unghiul diedru la vîrf al fețelor opuse ale piramidei. Penetratorul este constituit dintr-o piramidă pătrată de diamant cu vîrf ascuțit, avînd unghiul diedru la vîrf al fețelor opuse ale piramidei de 136° , iar fețele piramidei bine șlefuite și lipsite de orice defect. Sarcinile care se aplică în funcție de grosimea materialului de încercat sînt date în tabelul 7. Materialul de încercat trebuie să prezinte o suprafață polizată foarte fin, fără deformații și cu grosimea cel puțin egală cu $1,5d$. Pentru determinarea d bilelor de oțel folosite în metoda Brinell, sarcinile utilizate în funcție de diametrul bilei sînt date în tabelul 8. Aplicarea sarcinilor se face lent și progresiv, perpendicular pe suprafața materialului de încercat, iar diagonală urmei lăsată se măsoară cu o precizie de ordinul miime de mm. Se ia pentru d media aritmetică a celor două diagonale ale urmei. La încercarea straturilor subțiri, sarcina trebuie să fie cu atît mai mică, cu cît stratul este mai subțire.

Tabelul 7

Sarcini recomandate pentru încercarea Vickers

Grosimea materialului de încercat mm	Duritatea H_V , kg/mm ²			
	20—50	50—100	100—300	300—900
	Sarcina recomandată P , kgf			
0,3—0,5				5—10
0,5—1,0				10—20
1,0—2,0	5—10	5—10	10—20	
2,0—4,0	10—20	20—30	20—50	20—50
Peste 4	20 și peste	30 și peste	50 și peste	

Metoda Vickers este mai avantajoasă decît metoda Brinell, deoarece d , pentru același material nu depinde de sarcină. Totodată, din fig. 5 reiese că d , determinate prin aceste două

Tabelul 8

Sarcinile care se aplică la determinarea durității bilelor de oțel

Diametrul bilei mm	Sarcina kg	Diagonală maximă a urmei mm
10	100	0,443
5	50	0,311
2,5	20	0,196

metode coincid pînă la $H_B = 400$. În cazul materialelor mai dure ($H_B > 400$), d . Vickers este mai precisă și mai sigură decît d . Brinell, deși astfel de determinări durează mai mult și necesită o pregătire migăloasă a suprafeței materialului de determinat. Metoda se recomandă pentru determinarea de d . pînă la cca 300 kgf/mm². Ea se aplică metalelor și aliajelor dure, oțelurilor cementate, metalelor cromate, placate, straturilor superficiale subțiri, cum sînt cele de cementare, niturare și altor tipuri de tratamente de suprafață.

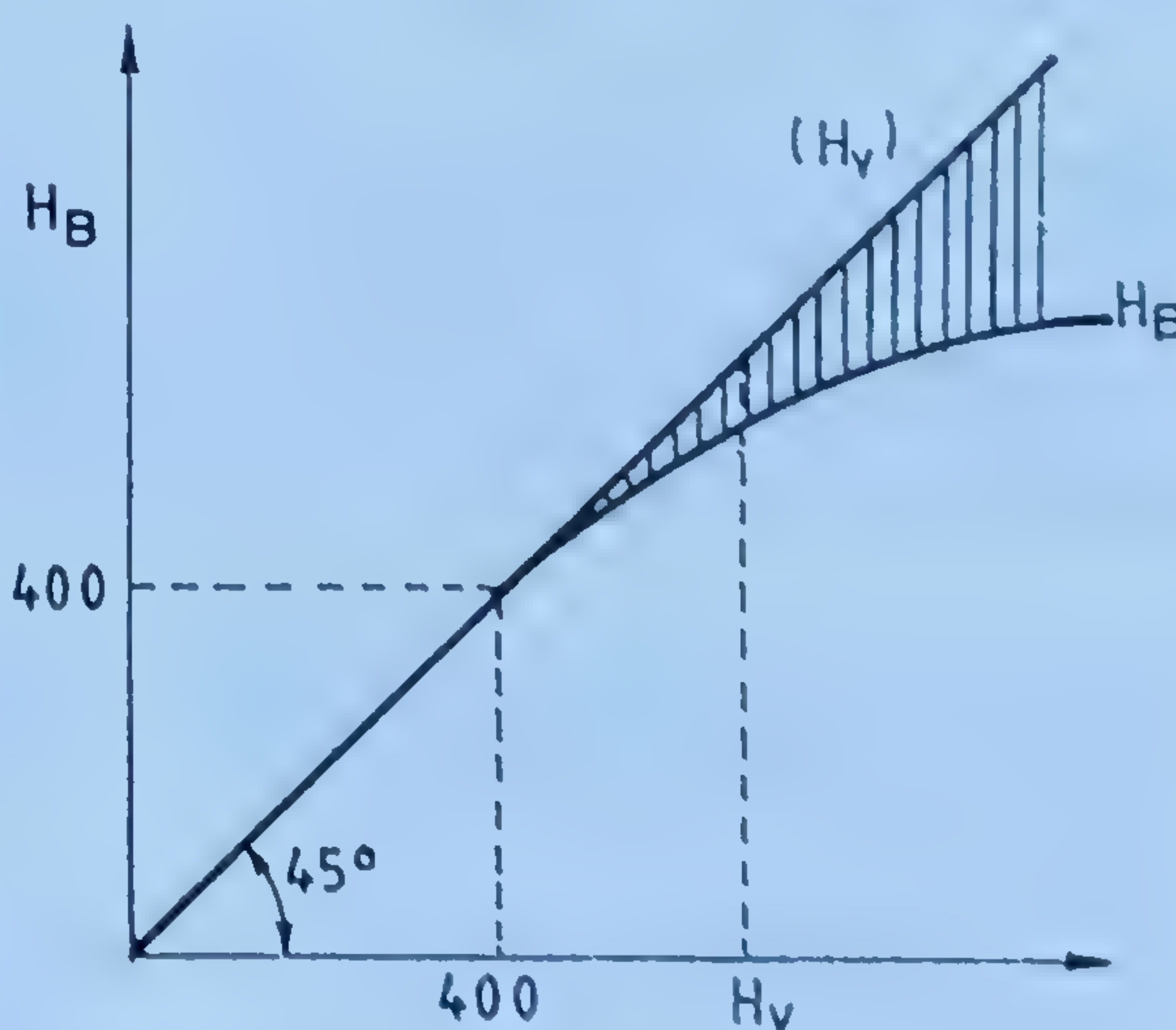


Fig. 5. Diagrama dependenței dintre duritatea Brinell și duritatea Vickers.

DURITATE

c). Metoda Rockwell determină d. materialului de încercat, excluzând influența stratului superficial în general oxidat, prin aplicarea unei sarcini inițiale. Ea se folosește în cazul materialelor cu d. Brinell mai mică de 220. Practic se determină rezistența pe care o opune materialul de încercat, la pătrunderea unui penetrator conic de diamant (încercarea A sau C) sau sferic de oțel (încercarea B), sub acțiunea unei sarcini prescrise. Sarcina P este alcătuită dintr-o sarcină inițială P_0 și o suprasarcină P_1 :

$$P = P_0 + P_1$$

Sarcinile utilizate în acest scop sînt redată în tabelul 9. Executarea încercării se face lent și progresiv în ordinea următoare: se imprimă penetratorul cu sarcina P_0 perpendi-

Tabelul 9

Sarcinile întrebuițate pentru încercarea durității materialelor după metoda Rockwell						
Scala	Penetrator	Sarcina inițială P_0 kg	Suprasarcina, P_1 kg	Sarcina totală P kg	Diviziuni a 0,002 mm	Domeniul de aplicare
C	Con de diamant	10	140	100	100	$H_{RC} = 30-67$ Oțeluri călite și speciale
A	Con de diamant	10	50	60	100	$H_{RA} = 60-90$ Benzii subțiri oțel călit, metale dure
B	Bilă de oțel $D = 1,59\text{mm}$	10	90	100	130	$H_{RB} = 54-100$ Oțel carbon obișnuit, table bronzuri, alame

cular pe suprafața probei, se aduce originea cadranului în dreptul acului indicator, apoi se aplică progresiv suprasarcina prescrisă P_1 . După oprirea acului indicator se îndepărtează suprasarcina P_1 păstrînd sarcina inițială P_0 . Se citește pe cadranul aparatului valoarea e (creșterea remanentă a urmei penetratorului) și se calculează d. cu relația:

$$H_R = E - e$$

unde E este o constantă arbitrară depinzînd de forma penetratorului utilizat (tabelul 9). În general d. Rockwell se citește direct pe cadranul aparatului care este prevăzut cu cele trei scale A, B și C. Astfel de determinări nu se recomandă în cazul aliajelor cu structură neomogenă sau a pieselor fragile. Grosimile minime ale materialelor de determinat, în cazul utilizării unui con de diamant (scala C sau A), sînt prezentate în tabelul 10. Metoda prezintă avantajul că uti-

Tabelul 10

Grosimile minime ale materialelor de determinat în cazul utilizării unui con de diamant

Scala durității Rockwell	Grosimea minimă a piesei de încercat, în mm, pentru:		
	Oțel moale	Oțel călit	Strat de cimentare
C	1,8	1,0	0,8
A	1,0	0,6	0,5

lizează un dispozitiv automatizat, determinările făcîndu-se extrem de rapid, cu ajutorul unui con de diamant, permițînd determinarea oțelurilor călite ($H_B > 500$), iar prin aplicarea de sarcini mici poate măsura d. la piese mici și fine. Dezavantajele metodei sînt legate de faptul că d. Rockwell este o mărime convențională ce caracterizează adîncimea amprentei, iar precizia metodei este insuficientă. Totuși ea este foarte mult utilizată pentru controlul în masă al materialelor. În tabelul 11 se dau cifrele comparative ale d. Vickers, Brinell și Rockwell.

Tabelul 11

Tabel comparativ al cifrelor de duritate

Duritate Vickers H_V	Duritate Brinell H_B	Duritate Rockwell		
		H_{RC}	H_{RA}	H_{RB}
100	95		43	54
120	115		47	65
140	135		50	77
160	155		53	88
180	175		56	89
200	195		59	94
220	215		60	97
240	235	20	61	100
260	255	24	63	
280	275	27	64	
300	295	30	66	
320	310	32	67	
340	325	34	68	
360	345	36	69	
380	360	39	70	
400	380	40	71	
420	395	42	72	
440	415	44	73	
460	430	45	73	
480	445	47	74	
500	460	48	75	
520	475	49	75	
540	490	50	76	
560	505	51	76	
580	520	52	77	
600	535	54	77	
620	545	55	78	
640	560	56	78	
660	570	57	79	
680	585	57	79	
700	595	58	80	
725	605	59	81	
750	630	61	81	
800		62	82	
850		63	82	
900		65	83	
950		66	83	
1000		68	84	
1100		69	85	
1200		70	87	

d). *Metoda microdurității* se aseamănă principal cu metoda Vickers, avînd ca penetrator o piramidă de diamant cu baza pătrată sau rombică. Dispozitivul de măsurare a microdurității se combină cu un microscop metalografic. Sarcinile aplicate fiind de ordinul gramelor, metoda se utilizează la măsurarea d. straturilor subțiri sau a unor cantități reduse de substanțe, în special de aliaje foarte dure și fragile, precum și a componenților lor structurali. Deoarece determinările de microdurități se pot face pe distanțe de 5–10 μ , ea se poate utiliza la studierea vitezei de difuziune înăuntrul segregăției cristaline etc. Pentru determinări pe microșliferi acestea trebuie șlefuite mecanic, dar mai ales electrolitic.

— *Metoda de zgîriere* (Metoda Martins) se bazează pe stabilirea sarcinii care poate produce o zgîrietură de 0,01 mm lățime pe suprafața materialului de încercat cu ajutorul unei piese cu vîrf conic de diamant, care se deplasează cu o viteză anumită, precisă și constantă. Aparatul se numește sclerometru și schema lui este prezentată în fig. 6. Lățimea zgîrie-

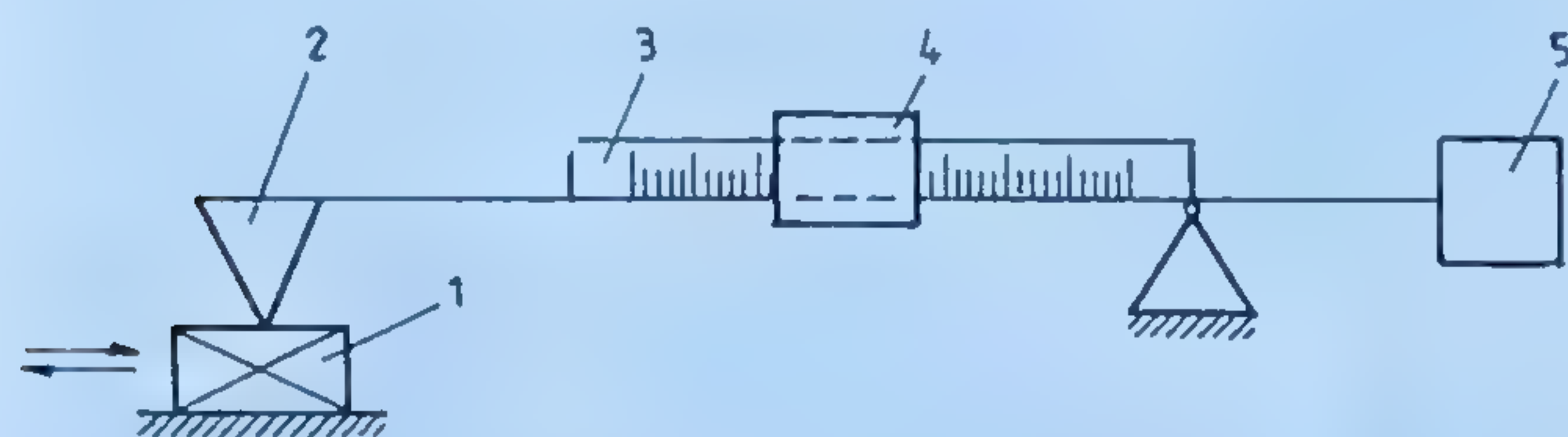


Fig. 6. Schema sclerometrului Martins:
1 — epruvetă; 2 — vîrf de diamant; 3 — pîrghie; 4 — greutate; 5 — contragreutate.

turilor se măsoară cu ajutorul unui microscop. Pentru determinarea d. Martins se construiește curba de variație a lățimii zgîrieturii față de sarcina de apăsare. Unitatea de d.

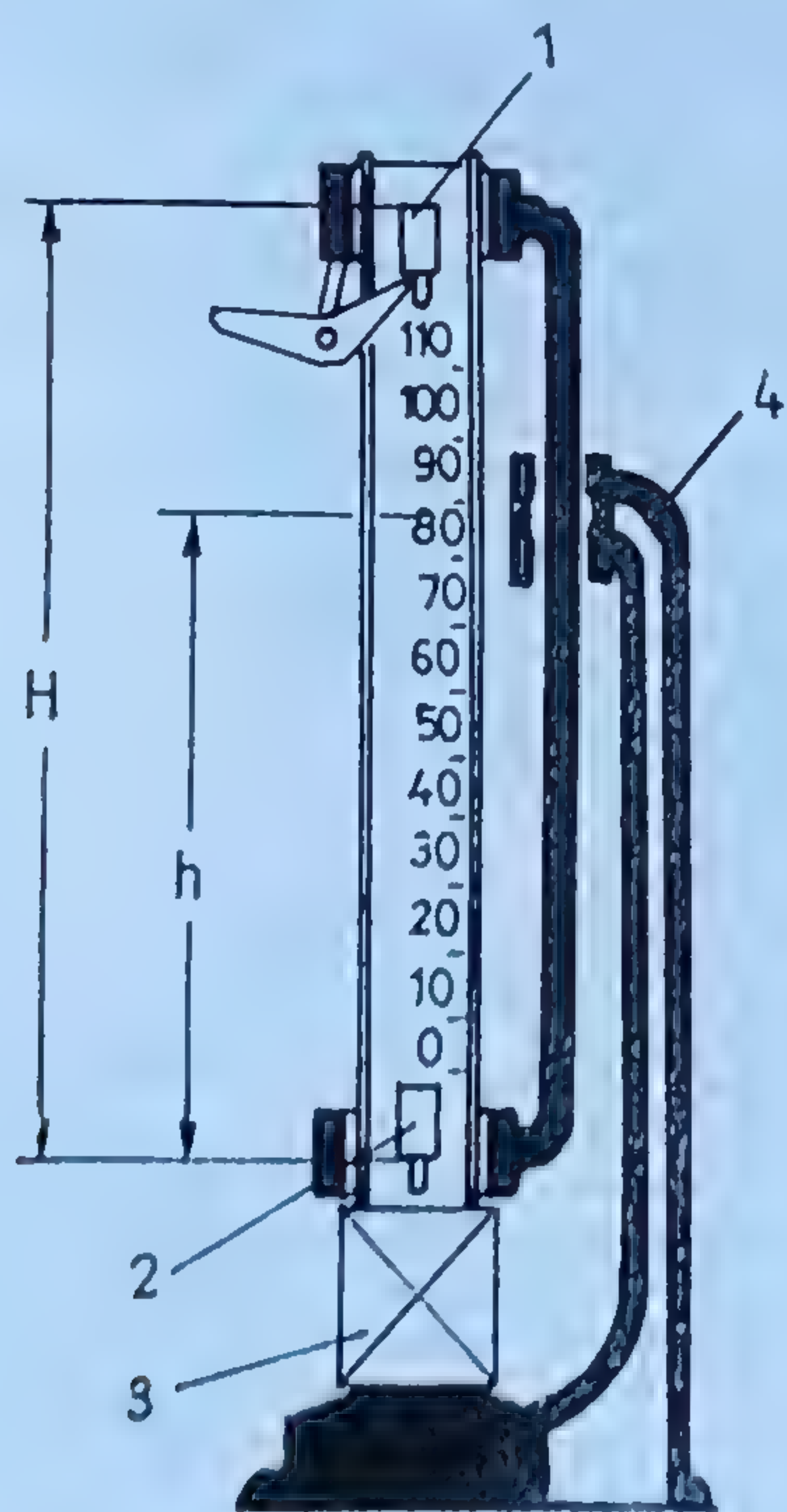


Fig. 7. Schema aparatului Shore:
1 — percutor; 2 — scară; 3 — materialul de încercat; 4 — suport.

Martins se consideră încărcarea în grame care produce o zgîrietură lată de 10 μ . Neajunsul metodei constă în durată mare a determinării.

— *Metoda reculului elastic* (Metoda Shore) folosește un percutor cu greutatea $g \sim 2,6$ g și un vîrf de diamant rotunjit, care este lăsat să cadă de la înălțimea H pe suprafața plană a unui material de încercat (fig. 7). O parte din energia loviturii $E_1 = Hg$ se cheltuiește pentru deformarea plastică

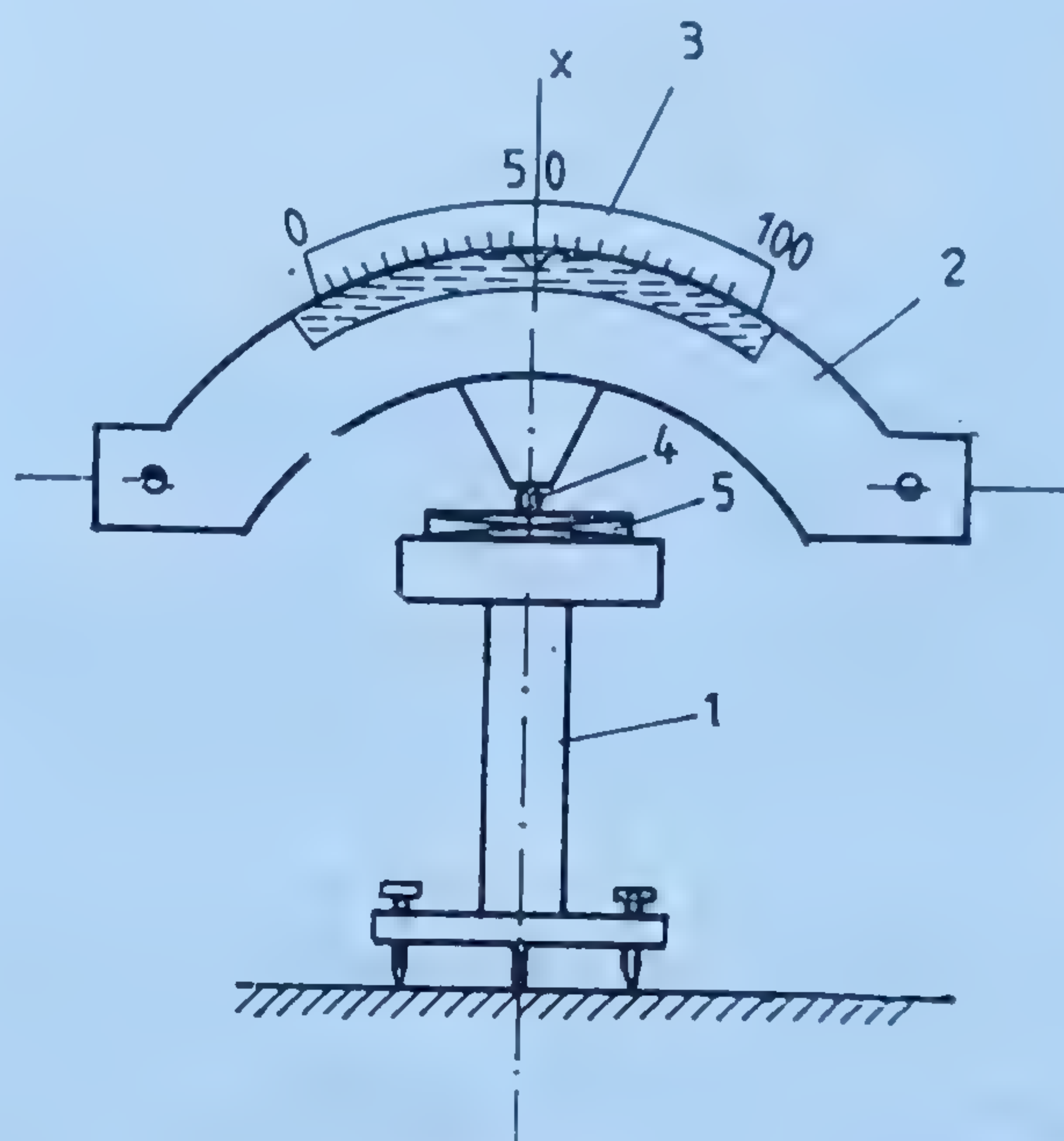


Fig. 8. Schema pendulului de determinare a durității după Herbert:

1 — suport reglabil; 2 — pendul; 3 — cadran; 4 — bilă de oțel; 5 — proba de determinat.

a materialului cercetat, iar restul se restituie sub formă de recul elastic $E_2 = hg$. Energia cheltuită pentru deformarea remanentă este $E = E_1 - E_2 = g(H - h)$. Cu cît deformarea remanentă este mai mare, cu atît metalul este mai moale. De aceea, d. se poate aprecia după înălțimea primului recul al percutorului, care se citește pe scala aparatului gradat în 130 dimensiuni. D. Shore 100 este dată de un oțel călit cu 0,9% C. Valoarea d. Shore este cca 1/7 din d. Brinell. Aparatul este ușor și se poate monta direct pe piese mari (cilindri de laminare etc.), însă are o serie de neajunsuri, cum sînt: indicațiile neconstante, d. astfel stabilită este o cifră convențională, iar înălțimea de recul depinde de modulul de elasticitate. De aceea, rezultate bune pe această cale dau materialele cu modul de elasticitate foarte bun.

— *Metoda balansării* (Metoda Herbert). Pentru determinarea d. se folosește un pendul de 2 sau 4 kg în formă de arc de cerc, în mijlocul cărui se află o bilă mică de oțel, $D = 1$ mm, care se suprapune pe proba de încercare (fig. 8). În timpul încercării, bila formează o amprentă în formă de semilună pe suprafața probei, iar prin balansare, aceasta se mărește și în funcție de d. la diferite forme. Perioada balansării depinde de d. materialului respectiv, cu cît materialul este mai moale, cu atît balansarea este mai accelerată și invers. D. se apreciază prin timpul (în s) necesar ca pendulul să execute 10 oscilații complete. De exemplu, d. unor materiale determinate pe această cale au valori cuprinse între: 100 (sticlă), 60–70 (oțel călit), 20–30 (oțel moale), 10–15 (alamă) și 2–3 (plumb). Metoda se utilizează cu succes mai ales pentru determinarea d. unor probe subțiri și mici cu suprafețe chiar sub 1 mm².

Bibl.: Cașcenco, G. A., *Bazele metalurgiei fizice*, Ed. Tehnică, București, 1952 (trad. din limba rusă); Feynman, P. R., *Fizica modernă*, vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1970 (trad. din limba engleză); Marcu, Gh. *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

DURITATE (a materialelor polimere), rezistența la deformare locală care este o proprietate complexă, dependentă de proprietățile mecanice ale materialelor, cum sînt modulul, rezistența, elasticitatea, plasticitatea. D. nu poate fi corelată simplu cu aceste proprietăți mecanice dar, pentru același tip de material, la valori mari ale modulului și rezistenței corespund valori mari ale d. Absența unei definiții simple, lipsită de ambiguitate, impune ca măsurarea d. să se facă în condiții riguros standardizate. Valorile de d. determinate prin metode diferite sau în circumstanțe diferite nu sînt teoretic corelabile; unele corelări empirice se pot face, cu validitate limitată la un anumit material și anumite condiții de testare. Cu toate aceste limitări, măsurarea d. materialelor polimere este mult utilizată datorită rapidității, simplității, caracterului nedistructiv, posibilității utilizării unor aparate portabile (în unele cazuri), posibilității efectuării pe microprobe (cu anumite aparate), sensibilității la anumite modificări în compoziția materialelor sau a parametrilor tehnologici de obținere a lor, precum și datorită importanței nemijlocite a d. pentru performanțele în exploatare ale anumitor produse pe bază de polimeri. Pentru determinarea d. se utilizează diferite tipuri de aparate numite durometre (v. *Durometru*).

Bibl.: Nielsen, L. E., *Mechanical Properties of Polymers*, Reinhold, New York, 1962; Reznikovski, M. M., Lukomskaia, A. I., *Mehaničeskie ispitaniia kauciuka i rezin*, Himiia, Moskva, 1964.

DURITATEA APEI, mărime egală cu cantitatea de săruri alcalino-pămîntoase solubile, conținute în unitatea de volum a apei. Se deosebește o *duritate temporară*, numită și alcalinitate, datorită prezenței hidrogenocarbonaților de calciu și magneziu, și o *duritate permanentă* consecință a prezenței celorlalte săruri alcalino-pămîntoase (cloruri, sulfati, azotați), în special a celor de calciu și magneziu. Spre deosebire de duritatea temporară, care se poate îndepărta prin fierbere, cînd hidrogenocarbonații precipită sub formă de carbonați neutri sau bazici:



duritatea permanentă, dată de conținutul celorlalte săruri, nu este influențată de fierbere. Suma durităților temporară și permanentă reprezintă duritatea totală a apei și aceasta se poate exprima în:

— echivalenți-miligram de calciu și magneziu la litrul de apă:

$$D = \frac{\text{Ca}^{2+}}{20,04} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12,16} \text{ echiv. mg/l}$$

— în grade de duritate germane sau franceze, exprimate după cum urmează:

1 grad german de duritate = 10 mg CaO/l

1 grad francez de duritate = 10 mg CaCO₃/l

1 grad german = 1,79 grade franceze

În tabelul 1 sînt date comparativ cele mai utilizate unități pentru exprimarea d.a. În funcție de duritatea totală, apele se pot clasifica în mai multe trepte de duritate (tabelul 2). Apele naturale avînd un grad chiar mic de duritate, fiind improprii utilizării industriale din cauza depunerii, mai ales la cald, de cruste pe pereții instalațiilor și al cazanelor, în vederea folosirii, se supun unor operații speciale de dedurizare (v. *Dedurizarea apei*).

Determinarea d.a. În prezent se cunosc numeroase metode chimice pentru determinarea d.a. În practică, se determină duritatea totală și duritatea permanentă, iar prin diferență se calculează duritatea temporară.

Tabelul 1

Tabel comparativ cu cele mai utilizate unități pentru exprimarea durității apei

Echiv. mg/l (mval/l)	Grade germane de duritate	mg CaO/l	mg CaCO ₃ /l	mg MgCO ₃ /l
0,1	0,3	2,8	5	4,2
0,2	0,6	5,6	10	8,4
0,3	0,8	8,4	15	12,6
0,4	1,1	11,2	20	16,8
0,5	1,4	14,0	25	21,0
0,6	1,7	16,8	30	25,2
0,7	2,0	19,6	35	29,4
0,8	2,2	22,4	40	33,6
0,9	2,5	25,2	45	37,8
1,0	2,8	28,0	50	42,0
2,0	5,6	56,0	100	84,0
3,0	8,4	84,0	150	126,0
4,0	11,2	112	200	167
5,0	14,0	140	250	210
6,0	16,8	168	300	252
7,0	19,6	196	350	294
8,0	22,4	224	400	336
9,0	25,2	252	450	378
10,0	28,0	280	500	420

Determinarea durității totale se poate face pe mai multe căi:

— *gravimetric* prin precipitarea calciului și magneziului sub formă de oxalat de calciu și fosfat amoniaco-magnezian, care se filtrează și se calcinează;

— *volumetric* prin *titrare cu acid clorhidric* (metoda alcalină Wartha-Pfeifer). Apa cercetată, după ce se tratează cu acid

Tabelul 2

Trepte de duritate ale apelor naturale

Denumirea apei	Grade germano de duritate	Echiv. mgCa(Mg)/l
Apă foarte moale	5	1,8
Apă moale	5-10	1,8-3,6
Apă mijlocie	10-20	3,6-7,2
Apă dură	20-30	7,2-10,7
Apă foarte dură	30	10,7

clorhidric pentru transformarea hidrogenocarbonaților de calciu și magneziu în cloruri, se titrează cu un amestec alcalin format dintr-o soluție 0,1N NaOH și Na₂CO₃ în părți egale. După filtrarea precipitatului format din CaCO₃ și Mg(OH)₂, se titrează excesul de amestec alcalin cu acid clorhidric 0,1N. Duritatea totală a apei se calculează cu ajutorul relației:

$$d_t = \left(n_1 v_1 - n_2 v_2 \frac{v_b}{v_p} \right) \cdot 10 \text{ echiv. mg/l}$$

în care: n_1 este normalitatea amestecului alcalin; n_2 — normalitatea HCl; v_1 — volumul de HCl consumat la titrare, în ml; v_2 — volumul balonului, în ml, iar v_p — volumul probei, în ml.

Metoda 3: titrare cu soluții de săpun. Practic se cunosc 8 metode pentru determinarea durității totale: metoda titrării cu oleat, metoda titrării cu palmitat de potasiu în alcool-glicerină și metoda prin titrare cu o soluție alcoolică de săpun. Principial aceste metode se bazează pe formarea de săpunuri de calciu și magneziu insolubile:



unde A este anionul acidului gras. Sfârșitul reacției este pus în evidență cu ajutorul fenolftaleinei care virează la roșu, când excesul de soluție titrată prin hidroliză, formează un acid slab disoclat și hidroxidul alcalin:



— volumetrie prin titrare cu complexon III (etilendiaminotetraacetat de sodiu) 0,01 M la $\text{pH} \sim 10$ în prezența indicatorului eriocrom T și K_2CrO_4 , până la viraj de la roșu la verde. Duritatea totală (d_t) se calculează cu ajutorul relației:

$$d_t = \frac{n \cdot 0,56 \cdot 100}{a} \text{ grade germane}$$

în care: a reprezintă volumul de complexon III 0,01 M consumat la titrare, în ml, iar n — volumul de apă luat în lucru, în ml.

Determinarea durității permanente se face prin aceleași metode descrise la determinarea durității totale, după ce în prealabil apa de determinat s-a fiert. Prin aceasta dispăre d. temporară, deoarece hidrogenocarbonații se depun sub formă de carbonați. Prin diferența dintre duritatea totală și duritatea permanentă se determină duritatea temporară.

Bibl.: Ghimiescu, G., Hincu, I., *Chimia și controlul poluării apei*, Ed. Tehnică, București, 1974; Macarovici, C., *Analiza chimică cantitativă anorganică*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1979.

DUROMETRU (pentru materiale polimere), aparat pentru măsurarea durității. Măsurarea durității este utilizată ca o metodă simplă, rapidă, nedistructivă în controlul producției, pentru a indica gradul de reticulare al produselor vulcanizabile sau termoreactive, pentru a evalua modificarea proprietăților mecanice influențate de schimbări în compoziția chimică, microstructură sau ca urmare a proceselor de degradare. Domeniul mare pe care se întind valorile durității materialelor polimere, de la cauciucurile moi până la materialele plastice rigide, a făcut necesară utilizarea mai multor tipuri de d. sau a mai multor scale pentru același tip de d. Duritatea poate fi caracterizată, principial, în trei moduri: prin adâncimea de pătrundere a unui indenter cu geometrie dată, sub acțiunea unei forțe constante, într-un timp determinat; prin mărimea deformării unui arc ce apasă un indenter cu geometrie dată (sarcina nu este constantă); prin sarcina necesară pentru a determina o anumită pătrundere a unui indenter cu geometrie dată (procedeu care nu s-a extins). Măsurările efectuate sub sarcină la un timp dat dau valori ale durității ce sînt influențate de pătrunderea indenterului și de curgerea la rece, pe cînd măsurările efectuate la timp prestabilit după îndepărtarea sarcinii oferă valori care sînt influențate de relaxarea fluajului și de revenire. Duritatea materialelor elastomere, care prezintă deformare permanentă redusă, se măsoară cu indenterul sub sarcină. Datorită dificultății definirii univoce a durității, lipsei unei corelări riguroase cu alte proprietăți mecanice și varietății d. utilizate, trans-

punerea valorilor determinate cu un anumit tip pentru un alt tip de d. nu este principial posibilă; pentru același material și domenii restrînse de valori, se practică uneori corelări empirice.

D. Rockwell (STAS 8826-72; ASTM D785-76) de construcție similară cu aceea a aparatului utilizat pentru măsurarea durității materialelor metalice, permite măsurarea adâncimii de pătrundere a indenterului cu geometrie standardizată, după ce sarcina mare a fost aplicată timp de 15 s și apoi a fost redusă la nivelul sarcinii mici (10 kgf), tot timp de 15 s. Scările, dimensiunea indenterului și valoarea sarcinii mari sînt prezentate în tabelul 1. Scara aparatului pentru mate-

Tabelul 1

Condițiile de lucru cu durometrul Rockwell pe diferite scări

Scara de duritate (culoarea)	Sarcina mare kgf	Diametrul sferei indenterului, mm
R (roșie)	60	12,700
L (roșie)	60	6,350
M (roșie)	100	6,350
E (roșie)	100	3,175
K (roșie)	100	3,175
α (neagră)	60	12,700

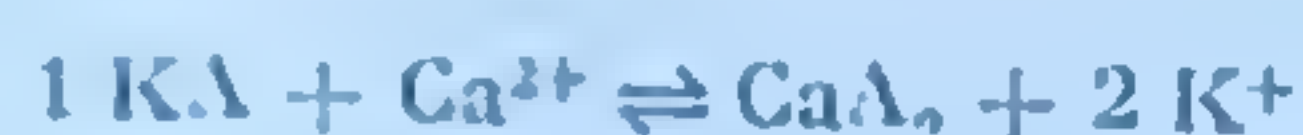
riale plastice are 250 diviziuni, de la -120 la +130 (scara roșie); valoarea 130 corespunde unei pătrunderi nule și fiecare diviziune corespunde unei adâncimi de pătrundere de 0,002 mm. Domeniul uzual este cel al valorilor pozitive până la diviziunea 100; valorile negative corespund unei extinderi arbitrare, pentru scopul comparării valorilor citite pentru probe diferite pe aceeași scară. În mod curent, atunci cînd se găsesc valori mai mari de 115 se trece la scara inferioară. Scările R, L, M, E, K acoperă domeniul materialelor plastice de la poli(clorura de vinil) plastifiată la rășini termoreactive ranforsate cu fibră de sticlă; pentru materiale mai moi se recomandă utilizarea unui d. pentru cauciuc vulcanizat. Scara L este utilizată și pentru testarea ebonitelor, în care caz se specifică valoarea adâncimii de pătrundere după aplicarea sarcinii mari timp de 15 s și valoarea de revenire citită la 15 s după revenirea la sarcină mică (10 kgf). O procedură mai rar utilizată recurge la scara α , în care caz se specifică diferența între valoarea 150 (corespunzătoare unui modul de valoare infinită, respectiv o adâncime nulă de pătrundere) și valoarea citită după 15 s de la aplicarea sarcinii mari.

D. Brinell (ISO 2039-1973; STAS 5871-73), de construcție similară cu a aparatului utilizat pentru determinarea durității materialelor metalice, se utilizează pentru măsurarea durității materialelor plastice rigide, în două variante (tabelul 2): varianta A, cu penetrare superficială (până la 100 μm) și varianta B, cu penetrare profundă (până la 350 μm). Duritatea ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$) reprezintă raportul dintre forța aplicată unei bile de oțel cu diametrul stabilit, timp de 30 s sub sarcina de încercare, și aria unei sfere lăsate de bilă în materialul încercat.

D. Shore (ISO R 868-1968; RS 1712-69; STAS 5441/2-74; STAS 8043-70) măsoară adâncimea de pătrundere a unui indenter cu geometrie standardizată, sub acțiunea unui arc calibrat; scara este gradată de la zero (adâncimea de pătrundere 0,254 mm) la 100 (adâncimea de pătrundere nulă). D. Shore A este utilizat pentru materiale moi (cauciucuri vulcanizate, poli(clorură de vinil) plastifiată), iar d. Shore D —

În care: n_1 este normalitatea amestecului alcalin; n_2 — normalitatea HCl; v_1 — volumul de HCl consumat la titrare, în ml; v_2 — volumul balonului, în ml, iar v_p — volumul pipetei, în ml.

— titrimetric prin titrare cu soluție de săpun. Practic se cunosc 3 metode pentru determinarea durității totale: metoda titrării cu oleat, metoda titrării cu palmitat de potasiu în alcool-glicerină și metoda prin titrare cu o soluție alcoolică de săpun. Principial aceste metode se bazează pe formarea de săpunuri de calciu și magneziu insolubile:



unde A este anionul acidului gras. Sfârșitul reacției este pus în evidență cu ajutorul fenolftaleinei care virează la roșu, când excesul de soluție titrată prin hidroliză, formează un acid slab disociaț și hidroxid alcalin:



— volumetric prin titrare cu complexon III (etilendiaminotetraacetat de sodiu) 0,01 M la pH ~ 10 în prezența indicatorului eriocrom T și K_2CrO_4 , pînă la viraj de la roșu la verde. Duritatea totală (d_t) se calculează cu ajutorul relației:

$$d_t = \frac{n \cdot 0,56 \cdot 100}{a} \text{ grade germane}$$

În care: a reprezintă volumul de complexon III 0,01 M consumat la titrare, în ml, iar n — volumul de apă luat în lucru, în ml.

Determinarea durității permanente se face prin aceleași metode descrise la determinarea durității totale, după ce în prealabil apa de determinat s-a fiert. Prin aceasta dispăre d. temporară, deoarece hidrogenocarbonații se depun sub formă de carbonați. Prin diferența dintre duritatea totală și duritatea permanentă se determină duritatea temporară.

Bibl.: Ghimicescu, G., Hincu, I., *Chimia și controlul poluării apei*, Ed. Tehnică, București, 1974; Macarovici, C., *Analiza chimică cantitativă anorganică*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1979.

DUROMETRU (pentru materiale polimere), aparat pentru măsurarea durității. Măsurarea durității este utilizată ca o metodă simplă, rapidă, nedistructivă în controlul producției, pentru a indica gradul de reticulare al produselor vulcanizabile sau termoreactive, pentru a evalua modificarea proprietăților mecanice influențate de schimbări în compoziția chimică, microstructură sau ca urmare a proceselor de degradare. Domeniul mare pe care se întind valorile durităților materialelor polimere, de la cauciucurile moi pînă la materialele plastice rigide, a făcut necesară utilizarea mai multor tipuri de d. sau a mai multor scale pentru același tip de d. Duritatea poate fi caracterizată, principial, în trei moduri: prin adîncimea de pătrundere a unui indenter cu geometrie dată, sub acțiunea unei forțe constante, într-un timp determinat; prin mărimea deformării unui arc ce apasă un indenter cu geometrie dată (sarcina nu este constantă); prin sarcina necesară pentru a determina o anumită pătrundere a unui indenter cu geometrie dată (procedeu care nu s-a extins). Măsurările efectuate sub sarcină la un timp dat dau valori ale durității ce sînt influențate de pătrunderea indenterului și de curgerea la rece, pe cînd măsurările efectuate la timp prestabilit după îndepărtarea sarcinii oferă valori care sînt influențate de relaxarea fluajului și de revenire. Duritatea materialelor elastomere, care prezintă deformare remanentă redusă, se măsoară cu indenterul sub sarcină. Datorită dificultății definirii univoce a durității, lipsei unei corelări riguroase cu alte proprietăți mecanice și varietății d. utilizate, trans-

punerea valorilor determinate cu un anumit tip pentru un alt tip de d. nu este principial posibilă; pentru același material și domenii restrînse de valori, se practică uneori corelări empirice.

D. Rockwell (STAS 8826-72; ASTM D785-76) de construcție similară cu aceea a aparatului utilizat pentru măsurarea durității materialelor metalice, permite măsurarea adîncimii de pătrundere a indenterului cu geometrie standardizată, după ce sarcina mare a fost aplicată timp de 15 s și apoi a fost redusă la nivelul sarcinii mici (10 kgf), tot timp de 15 s. Scările, dimensiunea indenterului și valoarea sarcinii mari sînt prezentate în tabelul 1. Scara aparatului pentru mate-

Tabelul 1

Condițiile de lucru cu durometrul Rockwell pe diferite seări

Scara de duritate (culoarea)	Sarcina mare kgf	Diametrul sferei indenterului, mm
R (roșie)	60	12,700
L (roșie)	60	6,350
M (roșie)	100	6,350
E (roșie)	100	3,175
K (roșie)	100	3,175
α (neagră)	60	12,700

riale plastice are 250 diviziuni, de la -120 la +130 (scara roșie); valoarea 130 corespunde unei pătrunderi nule și fiecare diviziune corespunde unei adîncimi de pătrundere de 0,002 mm. Domeniul uzual este cel al valorilor pozitive pînă la diviziunea 100; valorile negative corespund unei extinderi arbitrare, pentru scopul comparării valorilor citite pentru probe diferite pe aceeași scară. În mod curent, atunci cînd se găsesc valori mai mari de 115 se trece la scara inferioară. Scările R, L, M, E, K acoperă domeniul materialelor plastice de la poli(clorura de vinil) plastifiată la rășini termoreactive ranforsate cu fibră de sticlă; pentru materiale mai moi se recomandă utilizarea unui d. pentru cauciuc vulcanizat. Scara L este utilizată și pentru testarea ebonitelor, în care caz se specifică valoarea adîncimii de pătrundere după aplicarea sarcinii mari timp de 15 s și valoarea de revenire citită la 15 s după revenirea la sarcină mică (10 kgf). O procedură mai rar utilizată recurge la scara α , în care caz se specifică diferența între valoarea 150 (corespunzătoare unui modul de valoare infinită, respectiv o adîncime nulă de pătrundere) și valoarea citită după 15 s de la aplicarea sarcinii mari.

D. Brinell (ISO 2039-1973; STAS 5871-75), de construcție similară cu a aparatului utilizat pentru determinarea durității materialelor metalice, se utilizează pentru măsurarea durității materialelor plastice rigide, în două variante (tabelul 2): varianta A, cu penetrare superficială (pînă la 100 μm) și varianta B, cu penetrare profundă (pînă la 350 μm). Duritatea ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$) reprezintă raportul dintre forța aplicată unei bile de oțel cu diametrul stabilit, timp de 30 s sub sarcina de încercare, și aria urmel sferice lăsată de bilă în materialul încercat.

D. Shore (ISO 11 808-1968; RS 1712-69; STAS 3441/2-74; STAS 8043-70) măsoară adîncimea de pătrundere a unui indenter cu geometrie standardizată, sub acțiunea unui arc calibrat; scara este gradată de la zero (adîncimea de pătrundere 0,254 mm) la 100 (adîncimea de pătrundere nulă). D. Shore A este utilizat pentru materiale moi (cauciucuri vulcanizate, poli(clorură de vinil) plastifiată), iar d. Shore D —

Tabelul 2

Principalele caracteristici ale durometrului Brinell

Caracteristici	Varianța A	Varianța B
Sarcina inițială, N	2,45 pentru $F_m < 98$ 9,80 pentru $F_m > 98$	9,80
Sarcina de încercare (F_m), N	24,5—245 cu rația 24,5 245—431,4 cu rația 49	49 132,4 358 961
Adâncimea de penetrare, mm Diametrul bilei, mm	0,07—0,10	0,15—0,35
	5 pentru bila de referință; dacă nu se încadrează în adâncimea de penetrare corespunzătoare, se pot folosi bile de 10 sau de 2,5	

pentru materiale rigide (materiale plastice dure, ebonite); cele două tipuri se deosebesc prin geometria și dimensiunile indenterului (fig. 1), precum și prin mărimea forței aplicate.

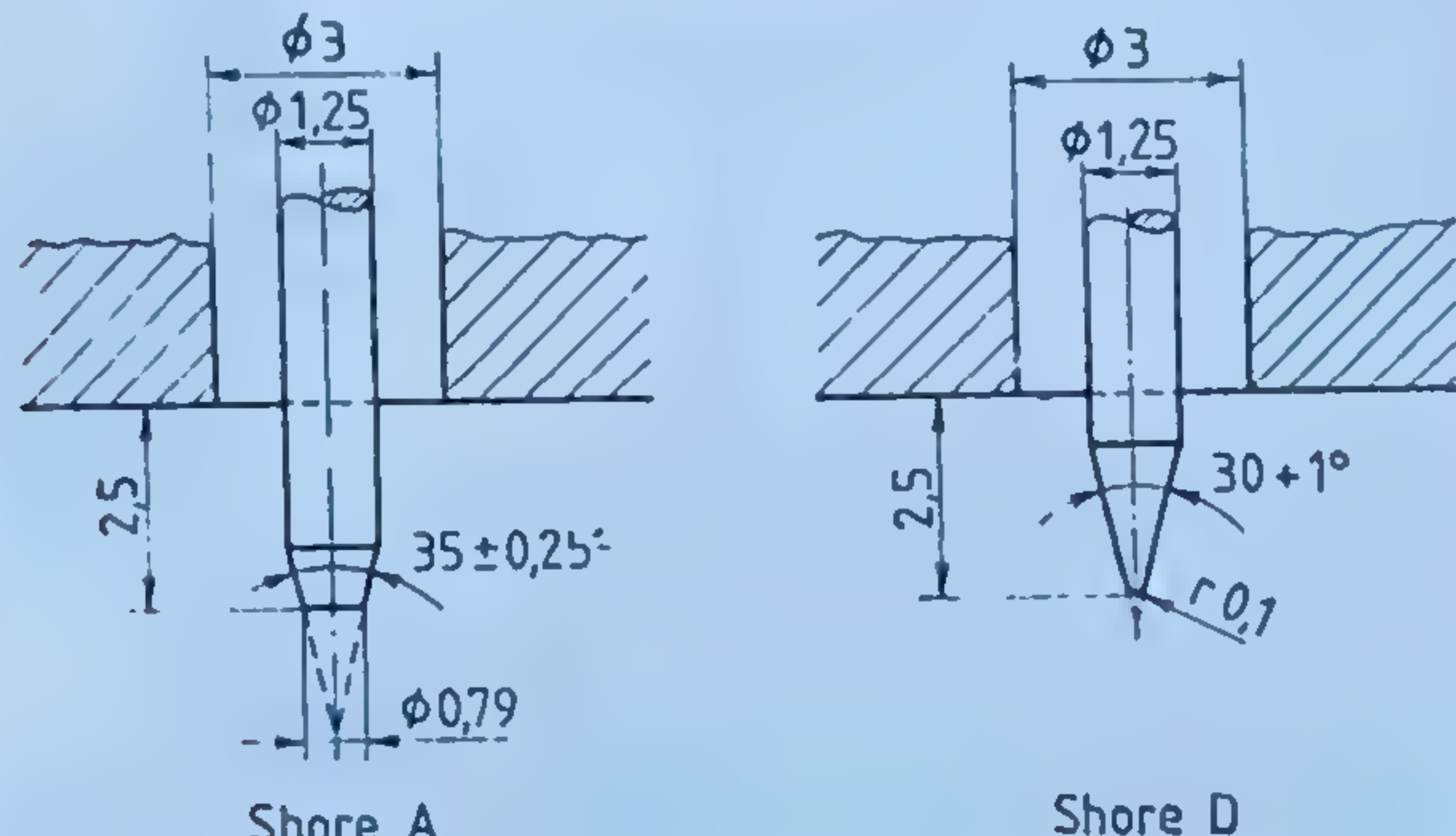


Fig. 1. Formele și dimensiunile indenteorilor durometrelor Shore.

Forța (cN) exercitată de arcu d. Shore A corespunde următoarei relații:

$$\text{Forța} = 56 + 7,55 H_A$$

unde H_A este duritatea citită pe d. Pentru d. Shore D relația este:

$$\text{Forța} = 45,36 H_D$$

unde H_D este duritatea citită pe d.

Pentru mărirea preciziei, se recomandă ca asupra d. să se aplice o sarcină exterioară constantă (0,5 sau 1 kgf). Valoarea măsurătorii poate fi luată valoarea citită inițial sau după un timp prescriis; diferența între cele două citiri este o măsură a proprietăților de fluaj și revenire ale materialului testat. Tabelul 3 exemplifică deosebirile între valorile citite instan-

Tabelul 3

Valorile durității pentru câteva probe de polietenă de mare densitate

Proba	Duritatea determinată cu durometrul		
	Shore D		Rockwell scara R
	Instantaneu	După 15 s	
1	60	60	20
2	60	60	38
3	60	64	48
4	68	63	54
5	71	67	62
6	71	60	67

taneu și după un timp dat, precum și deosebirile între valorile de duritate determinate cu aparate diferite.

Plastometrul Pusey-Jones (ASTM D531-56; GOST 253-53) măsoară adâncimea (citită pe un comparator, în sutimi de mm) de pătrundere a unui indenter cu formă sferică având diametrul 3,175 mm sau 6,350 mm, sub sarcină constantă de

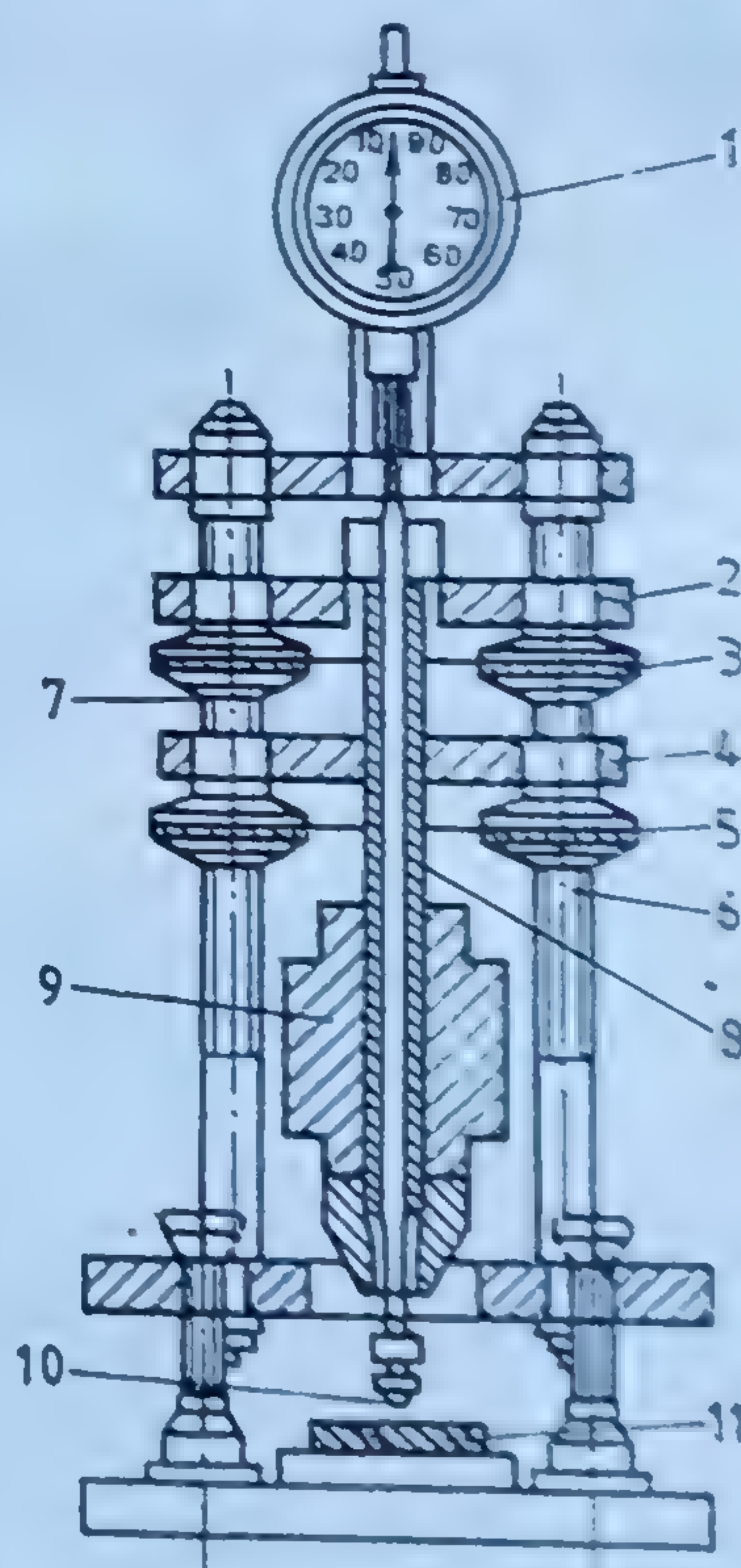


Fig. 2. Plastometrul Pusey-Jones:

1 — indicator; 2, 4 — platane; 3, 5 — roți pentru lanț; 6 — lanțuri de antrenare; 8 — tijă; 9 — greutate de apă-sare; 10 — sfera indenterului; 11 — proba.

1 kgf, citirea făcându-se la 1 min de la aplicarea sarcinii. Într-o altă variantă, se utilizează indenter cu sferă având diametrul 5 mm, iar ca valoare a durității ($\text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$) se dă raportul $P/(ndH)$, unde P este sarcina (1 kgf), d — diametrul sferei și H — adâncimea de pătrundere în probă.

D. în grade internaționale (ISO 18-1970; ISO 1400-1975; STAS 6141/1-71; STAS 6141/3-75) pentru cauciuc vulcanizat măsoară diferența adâncității de pătrundere a unui indenter cu cap semisferic asupra cărui se aplică inițial o sarcină mică timp de 5 s și final o sarcină mare timp de 30 s (caracteristicile principale sînt date în tabelul 4) în grade interna-

Tabelul 4
Principalele caracteristici ale durometrului în grade internaționale pentru cauciuc

Caracteristici	Tipurile standard		Tipul micro
Diametrul bilei indenterului, mm	2,38	2,50	0,305
Sarcina mică, N	0,30	0,30	0,0085
Sarcina mare, N	5,23	5,40	0,145
Sarcina totală, N	5,53	5,70	0,1535
Diametrul exterior al piciorului, mm	20	20	3,35
Diametrul interior al piciorului, mm	0	0	1
Sarcina asupra piciorului, N	8,30	8,30	0,235

ționale (IRHD) — International Rubber Hardness Degree), valorile numerice sînt apropiate de cele obținute cu d. Shoro A; valoarea zero a scării corespunde unui modul zero, iar valoarea 100 corespunde unui modul cu valoare infinită. Domeniul superior al acestei scări de duritate (85-100 IRHD) este utilizat în caracterizarea ebonitelor. Valoarea durității în grade internaționale este corelată (în mod riguros pentru un material izotrop perfect elastic) cu modulul Young astfel:

$$P/M = 3,8 \cdot 10^{-4} R^{0,65} P^{1,35}$$

unde P este forța de apăsare (N), R — raza bilei indenterului (mm), P — penetrația indenterului în sutimi de milimetru și M — modulul Young.

Microdurometre pentru materiale polimerice, mai ales pentru cauciuc vulcanizat, au fost dezvoltate după diferite principii constructive, dar toate folosesc indente sferice recalculând mărimea razei indenterului și mărimea sarcinii maxime aplicate astfel ca să se reducă adâncimea de pătrundere. În tabelul 4 se pot compara principalele caracteristici ale d. și microdurometrului pentru măsurarea durității cauciucului vulcanizat în grade internaționale.

Rezultatele măsurărilor de duritate sînt afectate de numeroși factori: durata aplicării sarcinii, viteza aplicării acesteia, tipul și mărimea deformării, forma și dimensiunile indenterului, frecarea între indenter și probă, vibrațiile aplicate în timpul probei. Dimensiunile epruvetei trebuie să fie suficient de mari pentru a elimina influența durității suportului, precum și efectele de capăt. Teste efectuate pe aceeași epruvetă în zone prea apropiate pot conduce la rezultate eronate deoarece testele anterioare pot modifica proprietățile materialului în domeniul vecin. Rezultatul final al măsurătorii este, de regulă, media mai multor măsurători individuale.

V. și Duritate

Bibl.: Nielsen, L. E., *Mechanical Properties of Polymers*, Reinhold, New York, 1962; Reznikovski, M. M., Lukomskina, A. I., *Mekhanicheskie ispytaniia kaucuka i rezin*, Himia, Moskva, 1964; Scott, J. R., *Physical Testing of Rubbers*, MacLaren, London, 1965; Brown, R. P., *Physical Testing of Rubbers*, Applied Science Publications, London, 1979; Brown, R. P., *Taschenbuch für Kautschuffprüftechnik*, Hanser, München, 1981.

DUZE, dispozitive cu ajutorul cărora o fază lichidă poate fi transformată în picături dispersate într-o fază gazoasă. Principalele caracteristici ale tipurilor reprezentative de d. sînt date în tabelul 1. D. se pot clasifica în dispozitive cu o singură fază, în care energia necesară ruperii filmului de lichid în picături provine chiar de la lichidul sub presiune, și cu două faze, în care un mediu gazos cu o viteză de curgere foarte mare produce pulverizarea la intrarea cu faza lichidă. Există și d. rotative, asemănătoare cu rotorul închis al unei pompe centrifugale, în care lichidul intră central cu presiune mică și forța centrifugă îl rupe în picături fine. Cele trei tipuri de d. sînt reprezentate schematic în fig. 1 (1-4). D. cu presiune sau cu o singură fază se construiesc în numeroase modele, dar în principiu sînt de trei tipuri:

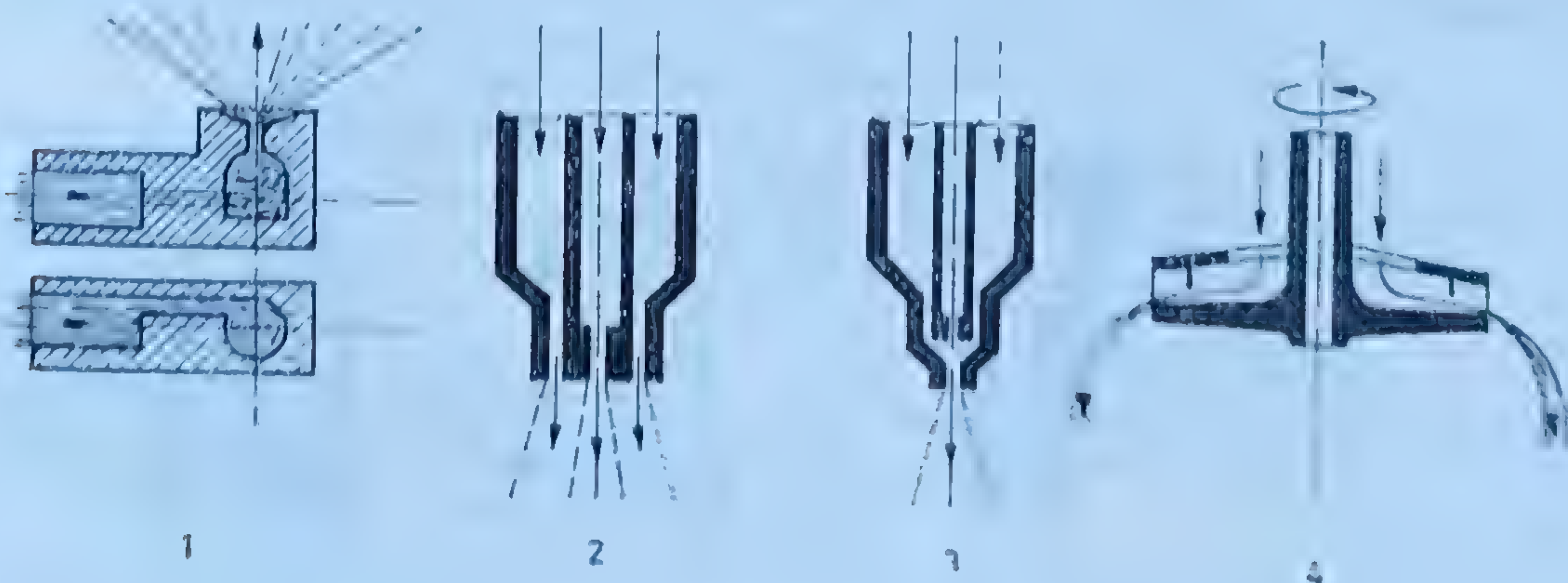


Fig. 1. Diverse tipuri de duze

1 — duze de presiune (cu o singură fază) cu cameră cu intrare tangențială a lichidului; 2 — duza cu două faze și amestecare exterioară; 3 — duza cu două faze și amestecare interioară; 4 — duza rotativă.

Tabelul 1

Principalele caracteristici ale tipurilor reprezentative de duze

Tipul duzel	Caracteristici de proiectare	Avantaje	Dezavantaje
Cu preslune	Singura sursă de energie este lichidul de atomizat.	Simplitate și preț scăzut.	Toleranță limitată la solide, nesiguranță la pulverizarea lichidelor viscoase, sensibile la eroziune.
1. Duzele cu con gol (pînle)	Ca urmare a mișcării centrifugale, lichidul se pulverizează ca un con. Miezul de aer pătrunde pînă în duză.	Eficiența de atomizare ridicată.	Concentrare mare a particulelor la marginea conului.
a) cu cameră în spirală	Mișcarea centrifugală dezvoltată de intrarea tangențială în cameră, deasupra orificiului.	Posibilități de infundare reduse.	—
b) cu canceluri în interior	Mișcarea tangențială dezvoltată la intrarea în cameră.	Unghi de dispersie mic, dar și variația debitului mai mică decît la 1, a).	—
2. Cu con plin	Similare cu con gol, dar cu posibilitate de a realiza și distribuție.	Distribuție spațială mai uniformă decît la cele cu con gol.	Picături mai mari pentru o curgere comparabilă și aceeași pierdere de presiune. Pentru diverse lichide nu realizează același model de con de dispersie.
3. Cu dispersie în evantai plat	Lichidul iese ca o pînă plată ori elipsă turtită.	Pulverizarea în evantai se poate folosi pentru acoperirea suprafețelor și pentru injecție în curenți.	—
a) orificiu oval sau dreptunghiular. Numeroase variante ale cavității sau ale cancelurilor	Combinații de cavități și orificii care produc doi curenți ce se întîlnesc în interiorul duzei.	—	Interval de variație mic.
b) deflector	Lichidul din orificiul circular drept se lovește de deflectorul curb.	Infundare minimă.	Picături mari.
c) cu jeturi intersectate	Două jeturi se intersectează în afara duzei și produc o pînă perpendiculară pe planul lor.	Lichidele diferite sînt ținute separat pînă se intersectează în afara orificiului. Poate produce o pînă circulară plată cînd jeturile se intersectează la 180°.	Necesită atenție deosebită pentru centrarea jeturilor.
4. Duze cu impact			
a) cu cep	O parte din lichid este recirculată după ce a parcurs camera spirală.	Realizează o atomizare uniformă în formă de pînă.	Pierde energia în fluxul secundar.
b) cu con reglabil	Se formează o pînă la curgerea printre orificiu și con.	Reglare simplă la variații mari de debit.	Dificultăți în menținerea deschiderii adecvate.
c) cu două orificii	Două orificii concentrice cu sistem propriu de alimentare. Pînă de formă conică se potrivește astfel ca fluxul cu viteză mare să furnizeze și energia de atomizare.	Unghi de dispersie uniform în întreg intervalul.	Spațiu de curgere mic. Neuniformitate a diametrului picăturilor.
5. Bistruia	Gazul curge coaxial și furnizează energia de pulverizare.	Vitezele ridicate se realizează la preslune scăzută, deoarece gazul este fluxul cu viteză mare. Pericol de infundare redus.	Eficiență mai mică decît la duzele cu presiune, deoarece gazul este agentul de pulverizare.
6. Duze rotative	Lichidul este alimentat pe suprafața rotativă și înprășiat sub formă de film uniform. Lichidul iese afară la 90° față de axul rotativ.	Viteza care determină mărimea picăturilor este independentă de curgere. Rezultă că se pot manevra o serie largă de debite. Se pot pulveriza materiale viscoase și suspensii.	Complexitate mecanică a echipamentului rotativ. Descărcare radială.

a) cu cameră cu intrare tangențială, b) cu canale sau lățeturi pe latura inferioară a plăcii cu orificiul de ieșire, care dau o pluză de lichid plată ce se rupe apoi în picături ce sînt dispersate sub formă de evantai, și c) cu impact, în care lichidul cu presiune lovește o placă orientată corespunzător sau un alt curent de lichid. Se obțin conuri de pulverizare cu unghiuri de 30–135°, care pot fi sub formă de con gol în interior, con plin, evantai și de alte forme. D. cu lichidul sub presiune pot dispersa debite de la câțiva litri pe oră pînă la peste 1000 m³/h, orificiul de ieșire al d. avînd diametrul de 0,5–130 mm. Presiunea statică înainte de d. poate fi de 0,2–500 bar. Debitul gravimetric, Q_m , de lichid care poate fi dispersat de o d. se poate calcula cu relația:

$$Q_m = S\varphi\sqrt{2\rho\Delta p} \quad (1)$$

în care S este suprafața orificiului d., φ un factor de curgere specific fiecărei d.; Δp — diferența de presiune pe d. și ρ densitatea lichidului. La d. cu cameră cu intrare tangențială, debitul de lichid se calculează cu $\varphi = 0,2–0,6$, iar la cele cu impact și la cele cu pulverizare în evantai, $\varphi = 0,8–0,95$. Acești coeficienți, care sînt asemănători unui randament al d., sînt mici la d. cu intrare tangențială; deoarece nu toată secțiunea d. este plină cu lichid, în axul de ieșire se formează un miez de aer care micșorează debitul. La lichidele viscoase, crește frecarea pe pereții camerei cu intrare tangențială și în orificiul d. și scade debitul de lichid dispersat. Din această cauză, factorul de curgere φ este foarte mic. Diametrul mediu al picăturilor, d_m , depinde de diametrul d al d., de căderea de presiune în d., Δp , de unghiul de dispersie θ , de viscozitatea η , de expansiunea suprafeței S și de densitatea ρ a lichidului. Și viscozitatea și densitatea mediului în care se face dispersia influențează diametrul picăturilor, astfel înălțimea lor reală se poate cunoaște numai după experimentare. Pentru o apreciere calitativă se poate considera

$$d_m \approx \Delta p^{-1/3} \quad (2)$$

Viscozitatea cinematică ν împiedică formarea picăturilor, astfel înălțimea diametrului mediu crește cu mărirea viscozității:

$$d_m \approx \nu^n \quad (3)$$

în care $n = 0,1$, pentru d. cu impact și cele cu dispersie în evantai, și $n = 0,2$, pentru cele cu cameră cu intrare tangențială. D. de presiune cu con gol (plinie), fig. 2, 1, și cu con

plin, fig. 2, 2 se construiesc fie cu cameră tangențială, ca în fig. 1, 1, fie cu o spirală fixă pentru a impune lichidului o mișcare tangențială, iar cele cu con plin au două fluxuri, unul tangențial dat de o spirală fixă și unul central, care creează un impact și o mare turbulență. Aceste d. se construiesc cu orificiul de ieșire de 0,5–50 mm, cu debite de 2,5–50 000 l/h și presiuni care nu depășesc de obicei 20 bar; numai în cazuri excepționale se lucrează cu presiuni de 50–500 bar. Se folosește la aerarea apei, la spălarea agregatelor pentru betoane, la spălarea și umezirea aerului, la spălarea și la absorbția gazelor, la injectoarele de păcură etc. Se folosește și pentru lichide cu viscozitate de pînă la 10 ori mai mare decît a apei, dar peste această viscozitate se schimbă dimensiunea picăturilor. Presiunea mărește puțin unghiul la vîrf al conului, care variază între 30–135°. Conul cu unghiul la vîrf mic tinde să fie plin. D. cu dispersia în evantai, fig. 2, 3 se construiesc pentru debite cuprinse între 25 și 5000 l/h lichid și au unghiul la vîrf al conului de pînă la 130°. La d. cu debite mici mai ales, un sfert pînă la jumătate din lichid, formează curenți plini în formă de con. D. cu con plin, fig. 2, 2 au unghiul la vîrf al conului cuprins între 30 și 100° și, în general, sînt construite pentru debite mari, de la 0,25–120 m³/h. Din această categorie de d. mai fac parte și cele cu vibrații, care însă au domenii limitate. D. cu impact, fig. 3, pot produce o dispersie a picăturilor și sub formă de con (gol sau plin) și în evantai, prin orientarea corespunzătoare a jeturilor de lichid și cu o uniformitate mai mare a diametrelor decît oricare din celelalte tipuri. Deoarece cu d. cu impact se poate realiza o curgere laminară, se folosește pentru spălarea gazelor, pentru quench în reactoarele chimice sau pentru reacțiile gaz — lichid. D. cu presiune, cu un singur lichid, formează o clasă relativ simplă constructiv, sînt mici și ieftine și consumă energie mai puțină decît alte tipuri. Se pot folosi și pentru lichide mai viscoase și care conțin impurități solide mai mici decît orificiul d. Se construiesc din oțel turnat, alamă, bronz, dar și din materiale rezistente la coroziune, ca de exemplu oțelurile inoxidabile, monel, plumb tare, ceramice, cauciuc etc. Puterea necesară pompei, P (cp), se poate calcula cu ecuația:

$$P = 3,59 \cdot 10^{-2} Q_r \Delta p \quad (4)$$

în care Q_r este debitul de lichid în m³/h și Δp , pierderea de presiune în bar. D. cu două fluide (sau cu gaz pentru atomizare ori d. pneumatice) folosesc în mod obișnuit aerul sau aburul pentru ruperea filmului de lichid și crearea picăturilor și a dispersării lor. Lichidul poate fi la presiune sau ejectat

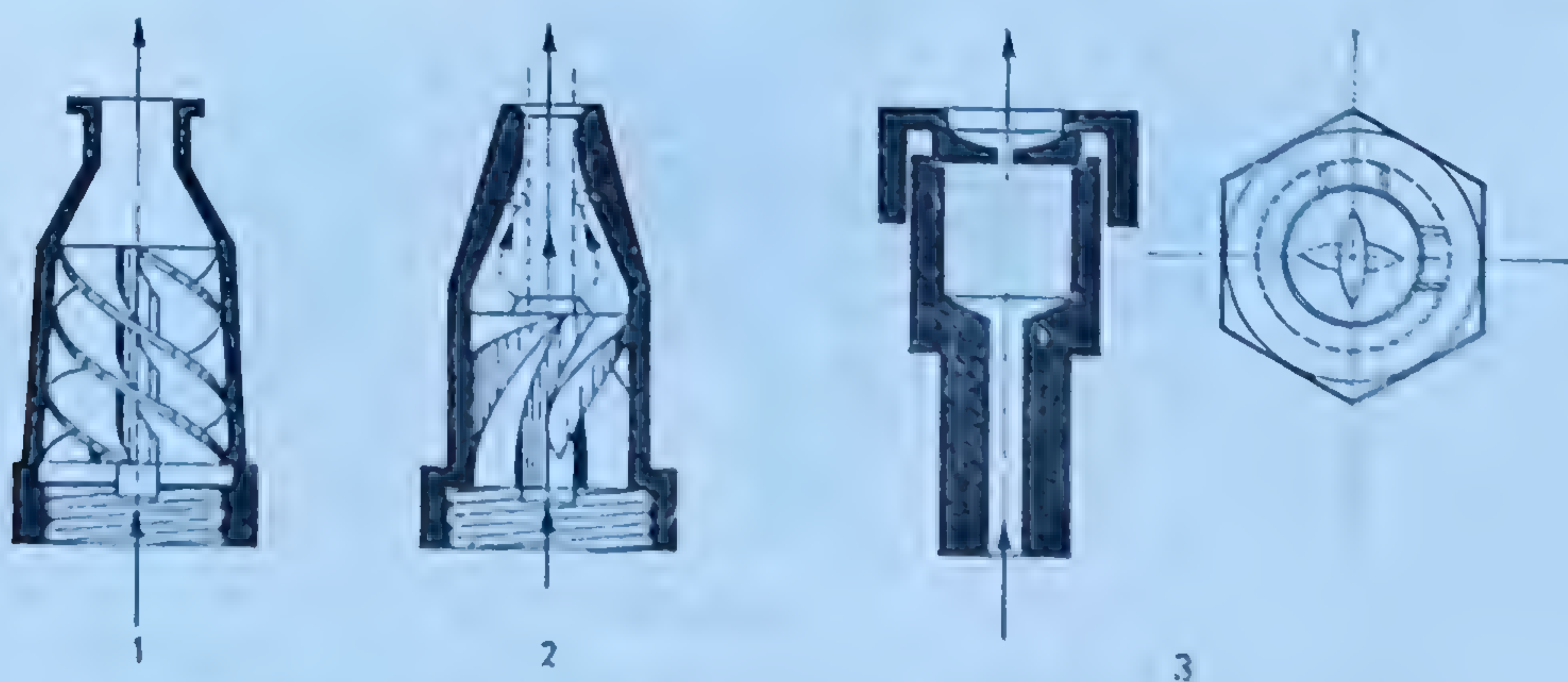


Fig. 2. D. de presiune.
1 — cu dispersia în formă de con gol (plinie); 2 — cu jet tangențial și central și dispersia în formă de con plin; 3 — cu dispersia în formă de evantai (în dreapta, partea inferioară a plăcii cu orificiul, mărită).

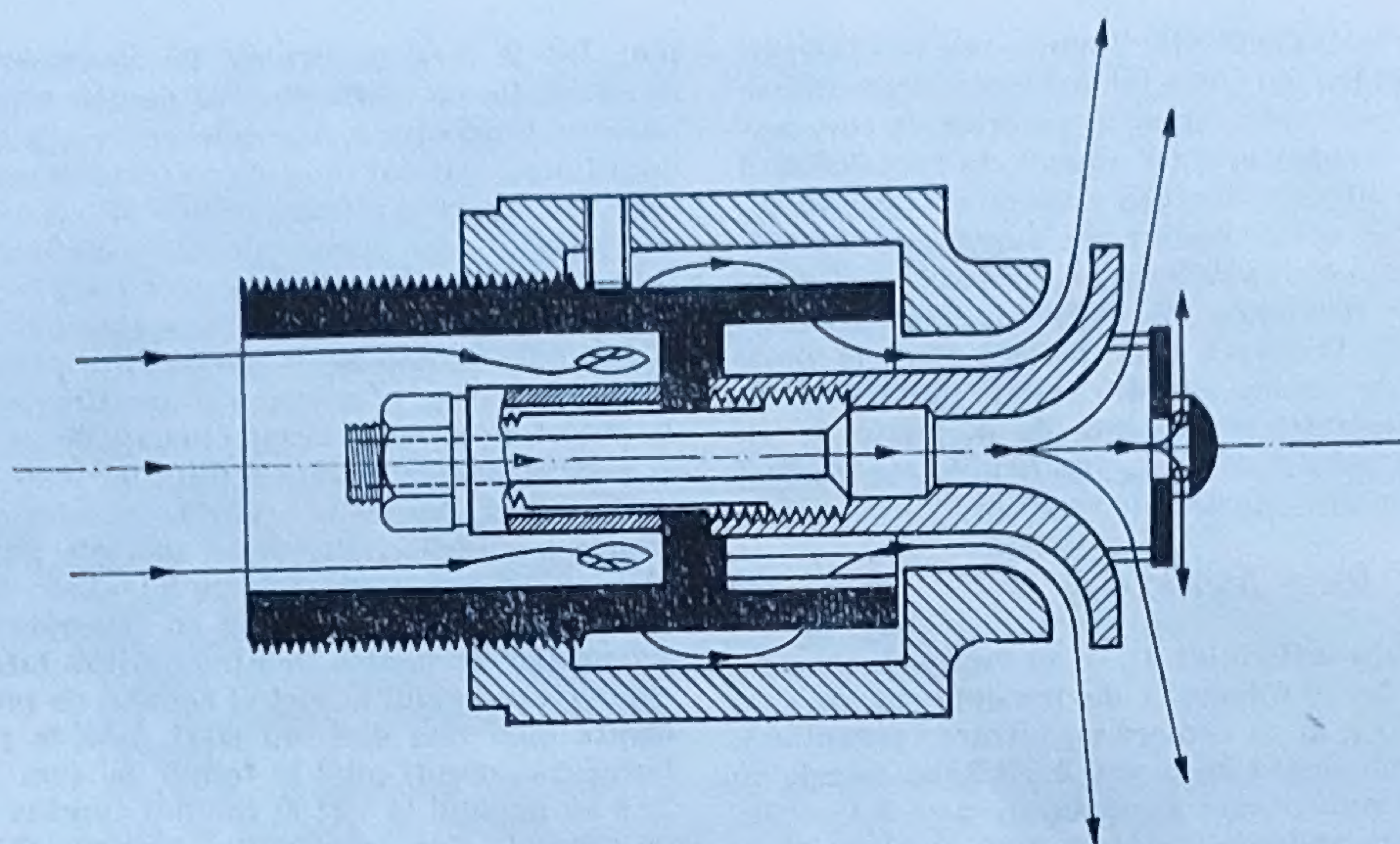


Fig. 3. Duză de presiune cu impact, cu trei jeturi, cu debit de 80–100 m³/h, pentru quench în reactoare.

de gaz, care are o presiune de 3–4 bar. La atomizoarele industriale, contactul celor două fluide are loc în exterior, chiar la locul de dispersie. Forma norului dispersat poate fi reglată de forma orificiului, dacă amestecarea este în interior și de jeturi adiționale de gaz la tipul cu amestecare exterioară. Energia necesară atomizării, E , este dependentă de raportul n între aer și lichid și se calculează cu relația:

$$E = nRT \ln(P_1/P_2) \quad (5)$$

în care destinderea aerului de la P_2 la P_1 se face izoterm, la temperatura absolută T K. Atomizoarele industriale, ca cel din fig. 4, produc picături mult mai mici decât d. de pre-

siune sau decât cele rotative și un spectru mult mai îngust de diametre ale picăturilor, mai ales d. mici (v. tabelul 1), și depind în special de raportul n între gaz și lichid. Diametrul mediu al picăturilor se poate calcula cu ajutorul relației:

$$d_m = \frac{585,2}{v} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}} + 597 \left(\frac{\mu}{\sqrt{\sigma \rho}} \right)^{0,45} + 1000 \left(\frac{Q_l}{Q_g} \right)^{1,5} \quad (6)$$

în care v este viteza relativă a gazului față de lichid, m/s; σ — tensiunea superficială, dyn/cm; ρ — densitatea, în g/cm³; μ — viscozitatea lichidului, P; Q_l/Q_g — raportul volumelor de lichid și de gaz. Relația (6) este aplicabilă dacă

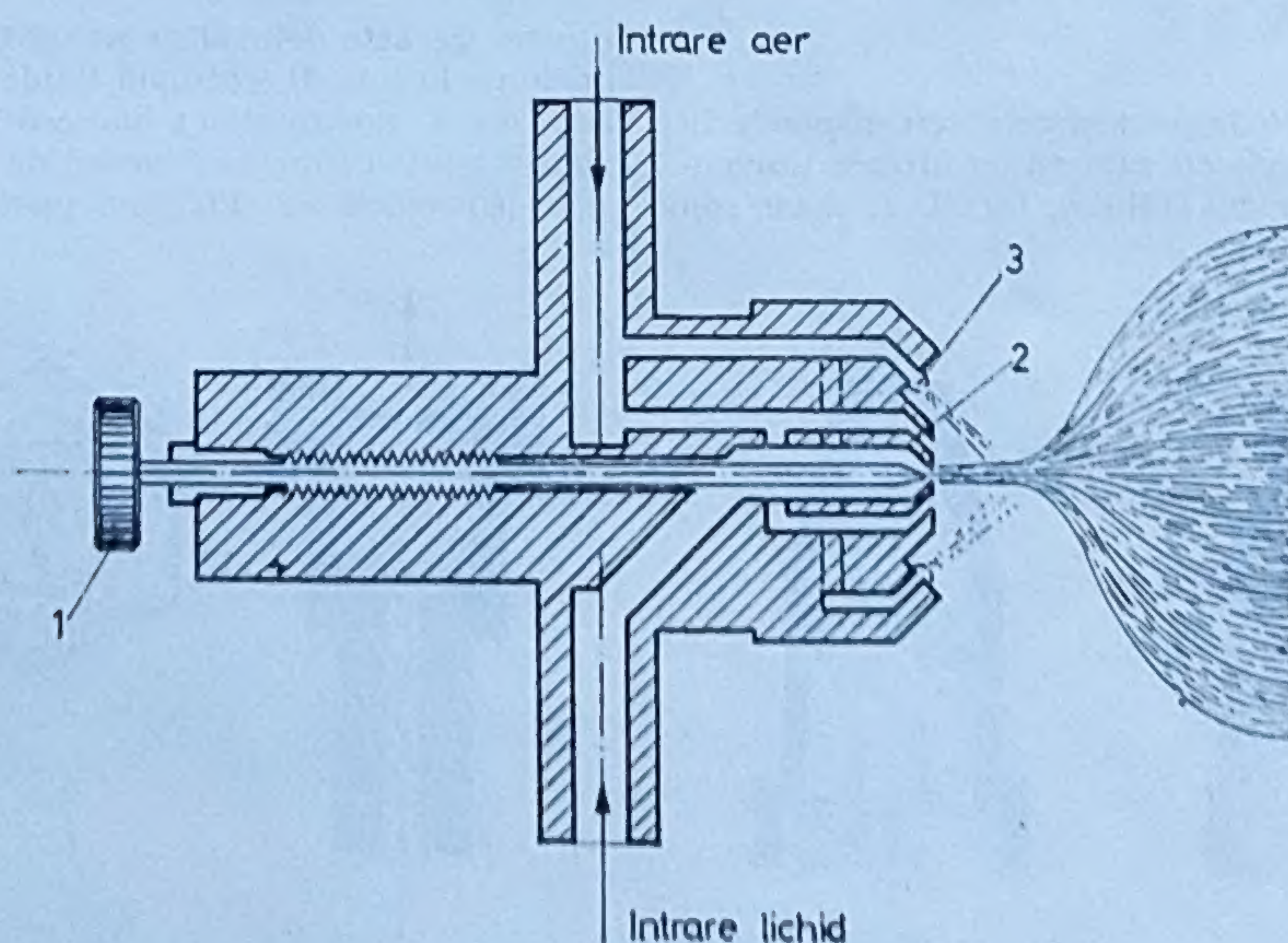


Fig. 4. Duză industrială cu două fluide (atomizor) pentru umidificarea aerului;
1 — tijă pentru reglarea debitului de lichid; 2 — duze pentru ruperea filmului de lichid în picături; 3 — duze adiționale pentru reglarea formei norului de dispersie.

Tabelul 2

Distribuția pe diametre a picăturilor obținute cu o duză de atomizare cu două fluide (presiunea ambelor fluide, de 1 bar)

Diametrul picăturilor, μ	Numărul de picături
2	390 000
5	340 000
10	165 000
15	40 200
20	11 680
25	4 970
30	2 160
35	1 730
40	1 080
50	430
60	330
70	220

v este subsonic; $\rho=0,7-1,2$ g/cm³; $\sigma=19-73$ dyn/cm și $\mu=0,003-0,5$ P. D. cu două fluide se folosesc pentru spălări, răcirea și umidificarea aerului, ca injectoare de combustibili lichizi, pulverizatoare în agricultură și, mai ales, în vopsitorie. În industria chimică se folosesc ca atomizoare în uscări, la turnurile pentru uscare și absorbție, distribuitoare de lichid în coloanele cu umplutură etc. D. rotative, fig. 1, 4

sunt formate din rotorul închis și uneori dintr-un disc care se rotește cu viteză mare, de la câteva sute la 50 000 rot/min. Lichidul care alimentează d. nu trebuie să aibă presiune, el se transformă în picături practic fără creșterea presiunii. Forma dispersiei depinde de mai mulți factori: o influență majoră o are gazul care curge, de exemplu, prin atomizorul care usucă particulele de lichid. D. rotative se folosesc la unele umidificatoare de aer, la injectoarele de combustibili casnice, la purificarea aerului etc. Ele se pot adapta ușor și la lichide cu viscozitate mare și sunt specifice pentru suspensii care înfundă celelalte tipuri de d., găsiindu-se cea mai mare întrebuințare la uscare (mase plastice, în industria alimentară) ș.a. În afara aplicațiilor pentru transformarea lichidelor în picături fine, d. de alte forme constructive se întâlnesc ca elemente componente ale unor utilaje și aparate speciale, ca de exemplu: d. Laval convergentă — divergentă pentru realizarea unor viteze mari de descărcare, la amestecarea gazelor combustibile cu aerul în arzătoarele cu preamestec, la tuburile Venturi ale ejectoarelor pentru crearea vacuumului cu abur, la măsurarea debitelor fluidelor, la amestecarea fluidelor, de exemplu la încălzirea lichidelor cu abur direct, cu ejectoare în vase cu volume mari de lichid, care trebuie protejate împotriva înghețului, cum este cazul la bazinele gazometrelor, ș.a.

Bibl.: Perry, H., *J. Chemical Engineers Handbook*, Fourth Edition, Mc. Graw Hill Book Co, New York, Tokio, 1961; Brown, G. G., *Unit Operations*, John Wiley & Co, New York, Tokio, 1961; *Ullman Encyclopädie der technischen Chemie*, vol. 2, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., 1972.

Tabelul 2

Distribuția pe diametre a picăturilor obținute cu o duză de atomizare cu două fluide (presiunea ambelor fluide, de 1 bar)

Diametrul picăturilor, μ	Numărul de picături
2	390 000
5	340 000
10	165 000
15	40 200
20	11 680
25	4 970
30	2 160
35	1 730
40	1 080
50	430
60	350
70	220

v este subsonic; $\rho = 0,7 - 1,2 \text{ g/cm}^3$; $\sigma = 19 - 73 \text{ dyn/cm}$ și $\mu = 0,003 - 0,5 \text{ P. D.}$ cu două fluide se folosesc pentru spălări, răcirea și umidificarea aerului, ca injectoare de combustibili lichizi, pulverizatoare în agricultură și, mai ales, în vopsitorie. În industria chimică se folosesc ca atomizoare în uscări, la turnurile pentru uscare și absorbție, distribuitoare de lichid în coloanele cu umplutură etc. D. rotative, fig. 1, 4

sînt formate din rotorul închis și uneori dintr-un disc care se rotește cu viteză mare, de la cîteva sute la 50 000 rot/min. Lichidul care alimentează d. nu trebuie să aibă presiune, el se transformă în picături practic fără creșterea presiunii. Forma dispersiei depinde de mai mulți factori; o influență majoră o are gazul care curge, de exemplu, prin atomizorul care usucă particulele de lichid. D. rotative se folosesc la unele umidificatoare de aer, la injectoarele de combustibili casnice, la purificarea aerului etc. Ele se pot adapta ușor și la lichide cu viscozitate mare și sînt specifice pentru suspensiile care infundă celelalte tipuri de d., găsindu-se cea mai mare întrebuințare la uscarea (mase plastice, în industria alimentară) ș.a. În afara aplicațiilor pentru transformarea lichidelor în picături fine, d. de alte forme constructive se întîlnesc ca elemente componente ale unor utilaje și aparate speciale, ca de exemplu: d. Laval convergentă - divergentă pentru realizarea unor viteze mari de descărcare, la amestecarea gazelor combustibile cu aerul în arzătoarele cu preamestec, la tuburile Venturi ale ejectoarelor pentru crearea vacuumului cu abur, la măsurarea debitelor fluidelor, la amestecarea fluidelor, de exemplu la încălzirea lichidelor cu abur direct, cu ejectoare în vase cu volume mari de lichid, care trebuie protejate împotriva înghețului, cum este cazul la bazinele gazometrelor, ș.a.

Bibl.: Perry, H., *J. Chemical Engineers Handbook*, Fourth Edition, Mc. Graw Hill Book Co, New York, Tokio, 1961; Brown, G. G., *Unit Operations*, John Wiley & Co, New York, Tokio, 1961; *Ullman Encyclopädie der technischen Chemie*, vol. 2, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1972.

Lei (0)